



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

People's Democratic republic of Algeria
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministry of Higher Education and Scientific Research
جامعة عبد الحميد بن باديس - مستغانم
Abdel Hamid Ibn Badis University - Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculty of Sciences and Technology
قسم هندسة الطرائق



Department of Process Engineering

N° d'ordre : M2...../GC/2021

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option: Génie Chimique

Thème

**Photodégradation catalytique d'un produit pharmaceutique en
présence d'une dolomie modifiée**

Présenté par

-Mme CHELILI Ahlem

Soutenu le 12/07/ 2021 devant le jury composé de :

Président:	A. AZIZ	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur:	M. TERMOUL	Maitre de Conférences	Université de Mostaganem
Examinatrice:	A. ZERHOUNI	Maitre assistante	Université de Mostaganem
Examinatrice:	H. BELHOUARI	Maitre assistante	Université de Mostaganem
Encadrante :	K. MAROUF	Professeure	Université de Mostaganem
Co-encadrante:	L. HALLOUI	doctorante	Université de Mostaganem

Année universitaire 2020-2021

REMERCIEMENTS

Je remercie tout d'abord Allah, le tout puissant et le miséricordieux qui m'a dotée d'intelligence, de volonté, de patience, de capacité à me surpasser, qui m'a gratifiée de bonne santé pour bien mener mes années d'études et accomplir ce mémoire.

Ce dernier a été réalisé au sein du laboratoire de Structure, Elaboration et Applications des Matériaux Moléculaires (SEA2M) dirigé par Mme F. NEMCHI-BELHAKEM, Maitre de Conférences à l'université de Mostaganem. Je tiens à la remercier de m'avoir accueillie au sein du labo et d'avoir mis tous les moyens à ma disposition.

Je tiens à remercier très chaleureusement mon encadrante, Mme K. MAROUF, Professeure à l'université de Mostaganem, que je considère comme ma seconde mère et que je révère, d'avoir accepté de diriger mon mémoire, de m'avoir proposé ce thème de fin d'études de master en génie des procédés, option génie chimique. Je tiens à lui témoigner ma sincère gratitude pour les précieux conseils qu'elle m'a prodigué, pour ses idées lumineuses, son expertise et analyse et pour sa patience à m'informer, à m'enseigner et à corriger pour étoffer ce modeste travail. J'avais été honorée de travailler sous sa direction.

Je suis enchantée d'apprendre que Mr A. AZIZ, professeur à l'université de Mostaganem préside le jury de soutenance. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude et mon profond respect.

Mes remerciements sont adressés également à Mme A. ZERHOUNI et Mme H. BELHOUARI, Maitres assistantes à l'université de Mostaganem, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Mes remerciements s'adressent, aussi, à Mr M. Termoul, Maitre de Conférences à l'université de Mostaganem, d'avoir accepté de faire partie du jury.

Mes remerciements vont également à ma co-encadrante, Melle L.C. Halloui, doctorante à l'université de Mostaganem, de m'avoir dirigée et orientée durant mon séjour au laboratoire pour son suivi constant et ses encouragements incessants.

Je suis très reconnaissante à Mr M. KHELIFA, doctorant à l'université de Mostaganem, pour sa précieuse contribution à la réalisation de ce mémoire et pour sa disponibilité infinie.

Dédicaces

Tout d'abord, je dédie ce modeste travail :

A Mes chers parents que j'adore, CHELLIL Bouchelil et BELARBI-CHELLIL Yamina, pour leur tendresse, leur compréhension, leur soutien et leurs incessants encouragements, pour tous les moyens qu'ils mettent à ma disposition pour que je réussisse dans mes tâches, leurs extrêmes exigences, leur savoir vivre en toute humilité. Je ferais mon maximum pour les satisfaire et les rendre fiers de moi, « qu'Allah me les garde et les protège »

A Mes chers frères Mohamed, Karim Abdelrahmen, Sidahmed, Lahcen et spécialement Amine,

A Ma sœur adorée Souad et ma belle sœur Rachia,

Leur soutien est sans faille ;

A mes nièces : Malak, Bissane, Amina et Sirine et mes neveux : Sid Ahmed et Nassim

A mon très cher mari BRIDJA Sidahmed : pour ses sacrifices et son soutien moral qui m'a permis de réussir mes études.

A Madame L.BESSAAD pour son assistance morale et son influence apaisante.

A Mes amies Mansouria, Djazia, Asma, Fatima, Zohra, Touatia, Lina, Lola, Lalia et Chaima ;



A mes chers A,K,M .

Avec toute mon affection

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
Bibliographie	3
CHAPITRE I. CONSIDERATIONS THEORIQUES	4
I.1.INRODUCTION	4
I.2.PHOTODEGRADATION	4
I.2.1.Photocatalyse	5
I.2.1.1. Introduction	5
I.2.1.2.Photocatalyse hétérogène	5
I.3.LA DOLOMIE	6
I.3.1.Définition	6
I.3.2.Domaines d'application	7
I.4.DICLOFENAC	8
I.4.1. Introduction	8
I.4.2.Définition	9
I.4.3. Propriétés physico-chimiques	9
I.4.4.Utilisation du diclofenac	10
I.4.5.Risque du diclofenac	11
I.4.6.Methodes d'élimination	11
I.4.6.1.Photodégradation de diclofenac	12
I.5.CONCLUSION	12
Bibliographie	13
CHAPITRE.II.PHOTODEGRADATION DU DICLOFENAC	16
II.1.INTRODUCTION	16
II.2.TRAITEMENT DE DCF EN ABSENCE DE CATALYSEUR	16
II.2.1.Courbe d'étalonnage	16

II.2.2.Mode opératoire	18
II.2.3.Effet de pH	19
II.2.4.Analyse par spectrophotometrie UV	20
II.3.TRAITEMENT DE DICLOFENAC EN PRESENCE DE CATALYSEUR	23
II.3.1.Introduction	23
II.3.2.Modification de la dolomie	24
II.3.3.Photocatalyse de diclofenac en présence d'une dolomie modifiée	25
II.3.3.1.Optimisation de la quantité du catalyseur	25
II.3.3.2.Photocatalyse de diclofenac en presence de D800 et Ca-D800.....	25
II.3.4.Photocatalyse de diclofenac en présence de persulfate de potassium	27
II.3.4.1.Introduction	27
II.3.4.2.Optimisation de la concentration de $K_2S_2O_8$	29
II.3.5.Photocatalyse en présence de D800 et Ca-D800 et le persulfate	30
II.3.5.1.Effet de la concentration de $K_2S_2O_8$	30
II.3.5.2.Analyse par specre UV	32
II.3.5.3.Suivi de la demande chimique en oxygene DCO	36
II.3.5.4.Effet de la concentration initiale du diclofenac	37
II.4.ACTIVITE CATALYTIQUE DE Ca-D800.....	40
II.5.CONCLUSION	41
References bibilographiques	42
III. PLANIFICATION DES EXPERIENCES	
APPLICATION A LA PHOTODEGRADATION DE DICLOFENAC	43
III.1.INTRODUCTION	44
III.2.METHODES DES PLANS D'EXPERIENCES	44
III.2.1.Notions d'espace experimental	44
III.2.2.Notions de surface de réponse	45
III.2.3.Notion de modélisation mathématique	46

III.3.PLAN FACTORIEL COMPLET A DEUX NIVEAUX	47
III.4.ANALYSE STATISTIQUE DES RESULTATS	49
III.4.1.Influence de chaque effet	49
III.4.1.1.Graphique de contour	51
III.4.2.Modèle mathématique	51
III.5.Conclusion	53
Références bibliographiques	54
CONCLUSION	55

INTRODUCTION GENERALE

Depuis la moitié du vingtième siècle, les sciences, ont réalisé des progrès importants, en particulier en médecine. C'est ainsi que, de grands laboratoires ont conçu et commercialisé des médicaments en qualité et en quantité considérable. Néanmoins, on s'est aperçu que ces produits pharmaceutiques pouvaient aussi présenter certains risques.

Au cours de ces dernières décennies, un intérêt particulier a été accordé à ces substances dites «polluants émergents» [1]. Ces micropolluants ont été décelés dans de nombreux milieux aquatiques : principalement dans les eaux usées déversées par les hôpitaux, les ménages et dans les effluents chimiques industriels et pharmaceutiques [2]. Les stations de traitement des eaux usées (STEP), conçues de manière conventionnelle, sont généralement inefficaces pour traiter ce type de produits à cause de leur persistance, ce qui conduit à leur présence croissante dans les systèmes aquatiques. En conséquence, ils risquent de présenter une menace pour les organismes aquatiques qui pourrait se répercuter sur la santé humaine [1-2].

Parmi ces substances, nous trouvons le diclofénac, un anti-inflammatoire très utilisé pour ses effets soulageant contre les douleurs. Néanmoins, le diclofénac présenterait des effets néfastes et aurait une toxicité sur les bactéries, les algues, les micro-crustacés et les poissons, surtout à long terme [3]. A cet effet, plusieurs techniques sont mises à contribution afin de l'éliminer. Parmi celle-ci, l'adsorption, la coagulation... Récemment, se sont développées de nouvelles techniques appelées procédés d'oxydation avancée. Ces derniers sont basés sur la génération de radicaux oxydants très réactifs capables de rompre les liaisons entre les atomes d'une substance organique.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à la photodégradation de diclofénac en absence et en présence de catalyseur. Ce dernier est une dolomie qui a été traitée thermiquement et chimiquement. Le mémoire est divisé en deux chapitres. Le premier porte sur des considérations théoriques relatives à la photodégradation, la dolomie et le diclofénac (DCF). Le second, expérimental, est consacré à la photodégradation de DCF. Le suivi de la dégradation est rendu possible par spectrophotométrie UV/Vis et la mesure de la DCO. Plusieurs paramètres sont considérés tels que le pH, le temps, la concentration initiale de DCF, la masse de catalyseur... Au final, une étude cinétique sera effectuée afin de connaître l'ordre de la réaction de dégradation. Le troisième chapitre, est dédié à la planification des expériences en utilisant le logiciel MINITAB 18. Le but est de compléter le travail

expérimental par une étude mathématique et trouver une corrélation entre les paramètres expérimentaux tels que le temps de traitement, concentrationainsi que leur influence sur la photodégradation de diclofénac

Bibliographie

- [1] Thang Phan Nguyen, Quoc Ba Tran, Quang Viet Ly, Le Thanh Hai, Duc Trung Le, Minh Bao Tran, Thi Thanh Tam Ho, Xuan Cuong Nguyen, Mohammadreza Shokouhimehr, Dai-Viet N. Vo, Su Shiung Lam, Huu-Tuan Do, Soo Young Kim, Tra Van Tung, Quyet Van Le, Enhanced visible photocatalytic degradation of diclofen over N-doped TiO₂ assisted with H₂O₂: A kinetic and pathway study, *Arabian Journal of Chemistry*, 2020.
- [2] C. Glaser, C. Zarfl, M. Werneburg, et al., Temporal and spatial variable in-stream attenuation of selected pharmaceuticals, *Sci. Total Environ.* (2018)
- [3] Davide Vognaa, Raffaele Marottab, Alessandra Napolitanoa, Roberto Andreozzib, Marco d'Ischiaa, Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H₂O₂ and ozone, *Water Research* 200438, 414–422

CHAPITRE I : CONSIDERATIONS THEORIQUES

I.1. INTRODUCTION

Actuellement, les recherches se sont orientées vers l'élimination de ce qu'on appelle polluants émergents. Le mot émergent est attribué aux polluants d'origine chimique ou biologique sans statut réglementaire. Il s'agit, principalement, de substances utilisées en grandes quantités dans la vie quotidienne, comme les produits d'origine pharmaceutiques à usage humain et vétérinaire, les produits de soins personnels. Parmi ces derniers, se trouve le diclofénac appartenant à la classe des médicaments anti-inflammatoires. Il s'agit de la substance la plus utilisée et la plus détectée dans les eaux. Détecté à des concentrations de l'ordre nano gramme, le diclofénac présenterait des effets néfastes sur les systèmes aquatiques [1]. Plusieurs techniques sont utilisées pour l'éliminer, particulièrement la photodégradation.

I.2. PHOTODEGRADATION

La photodégradation fait partie des procédés d'oxydation avancée (POA) reposant sur la production d'espèces oxydantes hautement réactives, principalement les radicaux hydroxyles HO^\bullet , à température et pression ambiantes. Il s'agit d'exciter une substance par une lumière visible ou UV. Cette opération permet l'attaque et la dégradation de composés organiques très récalcitrants. Le radical hydroxyle présente plusieurs avantages par rapport à d'autres oxydants, en plus de son potentiel d'oxydation de 2,8 V, sa non sélectivité. En effet, ce dernier possède des électrons célibataires qui lui confèrent un caractère fortement polaire et, par conséquent, c'est un oxydant très peu sélectif [2]. Il est caractérisé par un temps de demi-vie de l'ordre de 10^{-9} sec [3].

Lorsque l'eau à l'état liquide est soumise à un rayonnement UV de longueur d'onde supérieure à 200 nm, le phénomène le plus probable découlant de son absorption est la rupture homolytique de deux liaisons O-H et la génération du radical hydroxyle (Eq. I.1) [2].





I.2.1. Photocatalyse

I.2.1.1. Introduction

La photocatalyse est une photodégradation en présence d'un catalyseur. Elle peut être homogène c'est-à-dire que les réactifs et le catalyseur sont dans la même phase, ou hétérogène, et dans ce cas, le catalyseur est solide. L'avantage de la photocatalyse est la génération des radicaux HO à partir de la photolyse et du catalyseur. L'apport simultané de ces espèces oxydantes participe à la dégradation accélérée des polluants organiques

I.2.1.2. Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est un processus catalytique qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la photoréaction. Cette irradiation engendre la création d'une paire électron/trou positif. En effet lors de l'irradiation d'un semi conducteur, il y a passage d'un électron d'un niveau bas (bande de valence) à un niveau supérieur (bande de conduction). Ces 2 bandes seront par la suite, les sièges des réactions d'oxydo réduction entre la paire électron/trou positif et le produit organique adsorbé à la surface du semi conducteur (catalyseur). Le processus de la photocatalyse hétérogène peut se décomposer en 5 étapes indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène [4]:

- 1 - Transfert du ou des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur
- 2 - Adsorption d'au moins un réactif
- 3 - Réactions en phase adsorbée
- 4.- Désorption des produits intermédiaires et/ou finaux
- 5 - Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide.

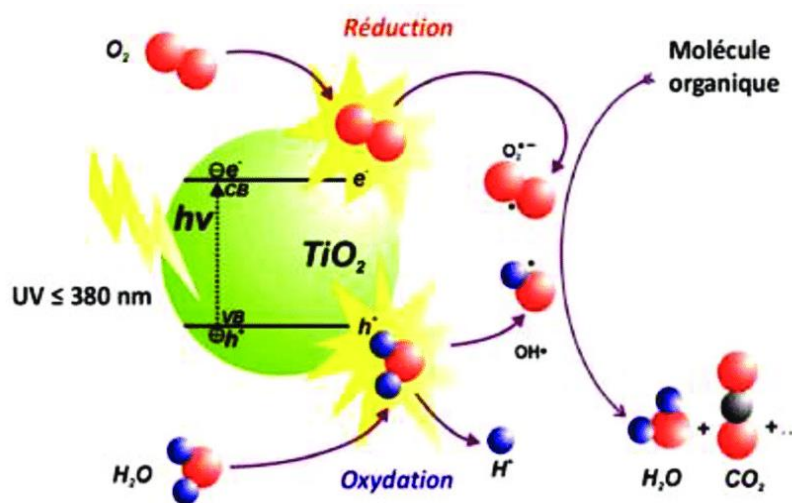


Figure I.1 : Schéma du principe de la photocatalyse

Une photocatalyse efficace nécessite l'emploi d'un bon catalyseur. A cet effet, plusieurs catalyseurs sont mis à contribution. Parmi ces derniers, l'oxyde de titane (TiO_2) qui est le solide le plus utilisé. La recherche de nouveaux matériaux, susceptibles de développer des propriétés physicochimiques intéressantes et utiles au domaine industriel, est toujours nécessaire surtout en catalyse ou adsorption. Durant ces dernières années, les recherches se sont orientées vers de nouveaux matériaux bon marché et disponibles avec des capacités adsorptives et catalytiques intéressantes. Ce sont surtout des matériaux avec une structure poreuse tels que l'aluminate de calcium [5], CaO et $Ca(OH)_2$ [6]. Or, il se trouve que le CaO est l'un des principaux composants de la dolomie.

I.3. LA DOLOMIE

I.3.1. Définition

La dolomie est une roche sédimentaire formée essentiellement de minéral dolomite ($CaMg(CO_3)_2$). Elle existe en gisements fort importants et constitue parfois des montagnes entières. Cette roche est également connue sous le nom de pierre à chaux dolomitique ou magnésienne. Elle contient principalement le minéral « dolomite », mais aussi souvent d'autres substances, telles que la calcite, le quartz, les carbonates, les oxydes comme celui du fer, et matière argileuse. La dolomite, du nom du minéralogiste français Deodat Guy Dolomieu, est un minéral cristallisant dans le système rhomboédrique (fig. I.2) [7].

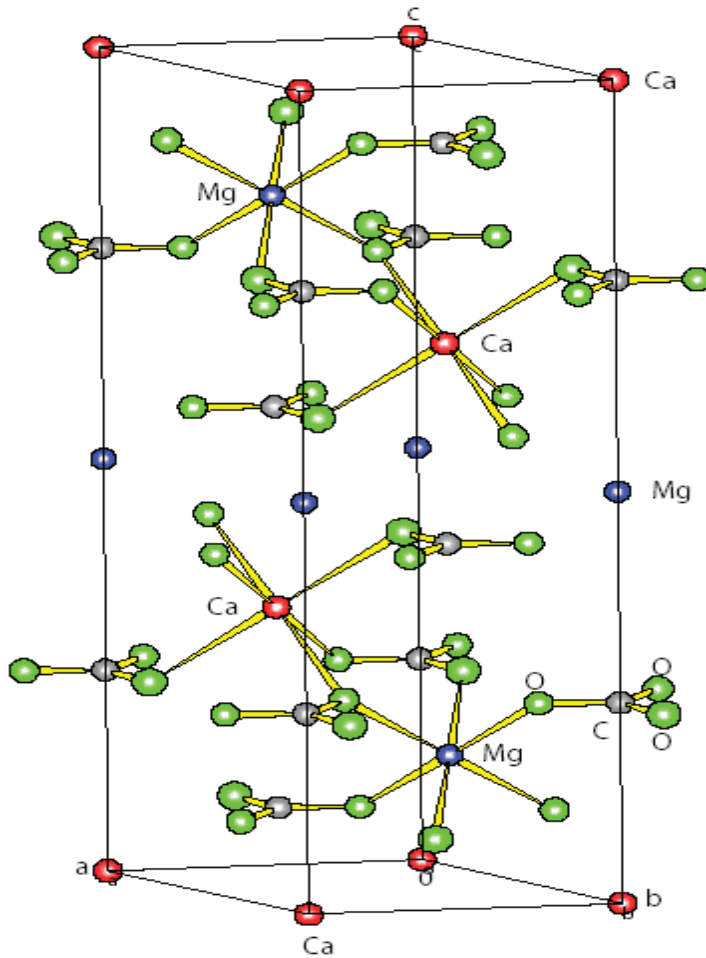


Figure I.2: Structure de la dolomite contenant des couches alternant des octaèdres Mg²⁺ et Ca²⁺ entre les couches de CO₃²⁻ [7]

I.3.2. Domaines d'application

A l'échelle industrielle, la dolomie est utilisée dans différents secteurs tels que la sidérurgie où elle est employée en tant que fondant pour abaisser la température de fusion, en verrerie comme stabilisant.

Les dolomies blanches de hautes qualité et pureté sont utilisées dans l'industrie du papier, peinture et plastique. Pour les peintures, la dolomie doit son emploi à sa grande résistance aux attaques acides et à la corrosion. En plastique, elle améliore l'extrusion et l'isolation ainsi que les propriétés de résistance des plastiques. Elle est également utilisée en métallurgie pour la fabrication du magnésium, élément essentiel dans les alliages.

L'utilisation de la dolomie dans le domaine agricole permet de corriger l'acidité du sol (relèvement du pH), d'améliorer sa structure, de restituer la fertilité biologique et de favoriser

l'assimilation des éléments extérieurs apportés à la plante. Le pouvoir neutralisant de MgO est 1,4 fois plus grand que celui de CaO.

- Le secteur de l'alimentation animale qui utilise le carbonate, dans la fabrication des aliments pour la volaille, les poules pondeuses, les veaux, permet aussi un apport naturel en calcium.
- Le génie-civil et la construction sont des utilisateurs de ce matériau pour la construction des assises de chaussées, pour la fabrication des bétons et des agrégats de maçonnerie..
- En pharmacie, la dolomie entre dans la fabrication des dentifrices comme élément abrasif doux et également dans la production du carbonate de magnésium qui entre dans la composition des médicaments comme excipient ou adsorbant [8].
- La dolomie est aussi utilisée dans la conception des céramiques réfractaires telles que les briques réfractaires, un mélange de dolomie calcinée avec du goudron, conçues pour les fours en sidérurgie [9].

Durant ces dernières années, la dolomie a suscité l'intérêt de plusieurs chercheurs pour l'élimination de polluants que ce soit en adsorption ou en catalyse. Pour la première méthode, beaucoup de travaux ont été publiés, à titre d'exemple l'adsorption de colorants [10,11], catéchol [12], pentachlorophénol [13], métaux lourds [14]...

En catalyse, la dolomie a été utilisée dans l'oligomérisation du glycérol [15], la production de biodiesel [16], la production du gaz de synthèse [17], pyrolyse d'huile [18], la cogazéification [19], l'élimination de goudron [20], photodégradation de pentachlorophénol [21]...

I.4. DICLOFENAC

I.4.1. Introduction

Le diclofénac (DCF) est un anti-inflammatoire non stéroïdien de synthèse largement utilisé pour traiter les maladies inflammatoires et douloureuses d'origine rhumatismale ou non [22]. Il s'agit d'un polluant organique récalcitrant, difficilement biodégradable, et donc difficile à éliminer complètement par les procédés conventionnels de traitement des eaux usées. L'utilisation intensive du DCF fait que ce produit se trouve dans de nombreuses stations d'épuration avec une plage de concentration de 0,14 à 1,6 mg/L [23].

I.4.2. Définition

Le diclofenac DCF (Acide 2-[2-(2,6-dichlorophényl) Aminophenyl] éthanoïque) est un médicament anti-inflammatoire non stéroïdien (AINS) largement employé comme analgésique et agent antirhumatismal. Sa consommation annuelle est estimée 940 mille tonnes [24].

I.4.3. Propriétés physico-chimiques

Le diclofenac est parmi les produits pharmaceutiques les plus utilisés, ses propriétés physico chimiques sont regroupées dans le tableau II.1 et ses différents dérivés dans le tableau II.2.

Tableau II.1: Caractéristiques physico-chimiques du diclofénac [25].

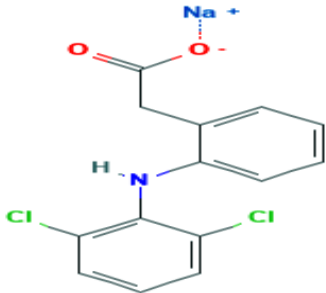
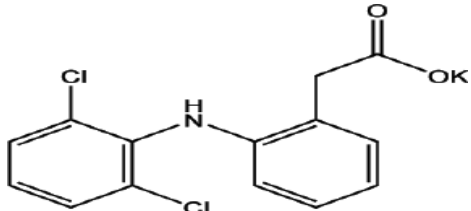
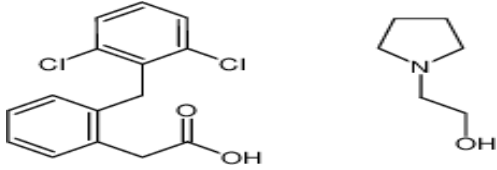
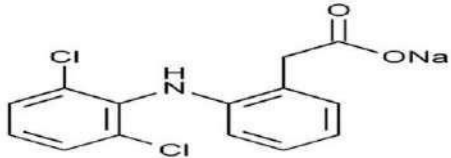
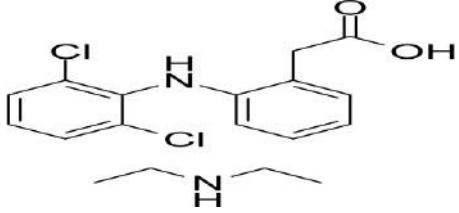
Structure chimique [xx]	
Formule brute	$C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$
Nomenclature	sodium;2-[2-(2,6-dichloroanilino) phenyl] acetate
Masse molaires	318,13 g/mol
Température de fusion	283 à 285 °C
Solubilité dans l'eau (à 25 °C)	2,37 mg/L
Pka [23]	4,15

Tableau II.2 : Principaux dérivés du diclofénac [25].

Diclofenac potassium	
Diclofenac epolamine	
Diclofenac Sodique	
Diclofenac diéthylamine	

I.4.4. Utilisation du diclofénac :

Le diclofénac est l'un des médicaments les plus utilisés au monde pour sa grande disponibilité ; il est délivré sans ordonnance. Il s'agit d'une substance appartenant à la classe des anti-inflammatoires à la famille des non-stéroïdiens (AINS). A noter que les anti-inflammatoires non-stéroïdiens sont des médicaments aux propriétés analgésiques (antidouleur) et antipyrétique (contre la fièvre) [26].

Ce médicament peut être administré de différentes manières [25] :

- par voie cutanée (sous forme de gel pour application épidermique)
- par voie orale (sous forme de comprimé à avaler)

- par voie rectale (sous forme de suppositoire)
- ou par voie intramusculaire (sous forme de solution injectable)

I.4.5. Risque du diclofénac

L'augmentation exponentielle des concentrations de diclofénac dans les eaux superficielles et souterraines, est due à la forte production de ces molécules et leur usage abusif qui peut causer, en conséquence, des anomalies biologiques chez le consommateur. Des études préliminaires ont montré certains effets néfastes sur les truites arc-en-ciel exposées, pendant 28 jours, à des concentrations dans l'eau de l'ordre de 1 mg/L. Cependant, la concentration de DCF a été détectée dans certains estuaires avec une fourchette de 0,006 à 0,195 mg/L), dans des rivières et des lacs dans une fourchette de 0,024 à 0,500mg/L. Ce composé aurait une toxicité limitée sur les bactéries, les algues, les micro-crustacés et les poissons, mais pourrait avoir de graves effets nocifs sur les organismes aquatiques en cas d'exposition chronique. Par ailleurs, des études antérieures ont témoigné des dommages sur les reins et les branchies des poissons exposés au DCF. Des résidus de cette substance ont été détectés dans les boues de stations d'épuration avec des concentrations de 2 à 140 mg/g [27-30]. Ces résidus ont été relevés dans un environnement aqueux, ils peuvent causer des altérations à l'ADN pour une immunosuppression induite et une génotoxicité chez les poissons [30].

D'une façon générale, la présence des produits pharmaceutiques dans l'environnement peut contaminer des micro-organismes vivants surtout s'ils sont bioaccumulables. En 2004, Schwaiger et al. [31] ont démontré que le diclofenac occasionnait des troubles rénaux, chez les poissons, comparables à ceux observés chez les mammifères, dont l'être humain. Pour des concentrations de l'ordre de 1mg/L, il peut causer une toxicité chronique chez les invertébrés [32]. Il est responsable de retard de l'éclosion des embryons chez les poissons zèbres [33] et aussi du déclin de la population de vautours au Pakistan, Inde, Bengladesh et au Népal. Il provoque une insuffisance rénale chez les sujets malades car cette substance est bioaccumulable dans leur chaîne alimentaire. Ces vautours se nourrissaient de cadavres de bétail qui était traité au diclofénac [34].

I.4.6. Méthode d'élimination

Pour mieux comprendre le devenir environnemental de ces composés dans les rivières, l'évaluation des risques des micropolluants s'impose, y compris la dissipation dans la phase aqueuse et sédimentaire. Les constantes de taux d'atténuation spécifiques à un composé dans

un cours d'eau, telles que la biodégradation, l'adsorption dans les sédiments ou les particules en suspension ou en volatilisation, sont souvent conclues d'expériences en laboratoires dans des conditions contrôlées [35-36].

Récemment, se sont développées des recherches sur l'élimination du diclofénac des eaux contaminées et potables au moyen de procédés d'oxydation avancée (O_3 , O_3/H_2O_2 et photo-Fenton) [37-39]. Les techniques d'oxydation sont généralement appliquées pour traiter les composés organiques nocifs en faible concentration, en prétraitement avant les procédés biologiques pour atténuer la charge polluante ou post-traitement des eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation pour réduire la toxicité aquatique [40].

I.4.6.1. Photodégradation de Diclofenac

En 1972, Fujishima et Honda ont découvert la photocatalyse de l'eau [41]. Depuis, d'autres chercheurs ont étudié de nombreux matériaux en tant que catalyseurs potentiels pour les traitements des eaux contenant des substances nocives. Dans ce contexte, plusieurs auteurs se sont intéressés à la photocatalyse du diclofénac. Parmi ces derniers, Shojaeimehr et al. qui ont étudié la photodégradation de DCF en utilisant du nitrure de carbone poreux (mp-CN), immobilisé sur plaques d'acier inoxydable (SS), comme photocatalyseur [42], les oxydes de cobalt et tungstène par Malefane et al [43], l'oxyde de titane par Koe et al. [44], l'oxyde de titane associé à B_2O_5 par Sacco et al. [45]...

I.5. Conclusion

Ce chapitre porte sur des considérations théoriques relatives à la photodégradation, en particulier, la photocatalyse, la dolomie et le diclofénac. La dolomie en question provient de Djbel Téioualt situé à une quarantaine de km au sud-ouest de Constantine à Ain M'lila wilaya d'Oum El Bouaouhi. Les réserves actuelles de Djebel Teioulat en dolomie sont de huit millions de tonnes [46]. Les propriétés physicochimiques de la dolomie, à l'état brut, sont peu significatives, d'où la nécessité de les améliorer par un traitement thermique et/ou chimique ou les deux à la fois.

Dans cet ordre d'idées, pour cette étude, nous allons utiliser la dolomie en tant que catalyseur dans la photodégradation du diclofénac. Au préalable, la dolomie subira une calcination à 800 °C suivie d'une modification par les ions Ca^{2+} .

Bibliographie

- [1] J.I. Martínez-Costa, M.I. Maldonado Rubio, R. Leyva-Ramos, Degradation of emerging contaminants diclofenac, sulfamethoxazole, trimethoprim and carbamazepine by bentonite and vermiculite at a pilot solar compound parabolic collector, *Catal. Today*. 2020 (341), 1, 26-36.
- [2] C. von Sonntag, Free-radical-induced chain scission and cross-linking of polymers in aqueous solution—an overview, *Radiat. Phys. Chem.* 2003, (67) 353–359.
- [3] T. V.-T. Mai, H. T. Nguyen, L. K. Huynh, Ab initio kinetic mechanism of OH-initiated atmospheric oxidation of pyrrole, *Chemosphere*. 2021, (263), 127850.
- [4] W.W. Eckenfelder, *Chemical oxidation*, Lancaster: Eckenfelder, Bowers, Roth, Technomic Publishing Company Inc., 1992, 1-10
- [5] F. Tzompantzi, Y. Piña, A. Mantilla, O. Aguilar-Martínez, F. Galindo-Hernández, X. Bokhimi, A. Barrera, Hydroxylated sol-gel Al₂O₃ as photocatalyst for the degradation of phenolic compounds in presence of UV light, *Catal Today*, 220 (2014), 49–55.
- [6] M. Sánchez-Cantú, R. Peralta, B. Alejandra, G. Rodríguez, P.L. Edgar, R. Efraín, M.C. Gómez, F. Tzompantzi, Calcium-containing materials as alternative catalysts in advanced oxidation process, *Fuel*, 2017, (198), 76-81.
- [7] M. Mehmood, M. Yaseen, E. Khan, M. Jehangir Khan, dolomitization model - a short review, *Hydro*, 2018, (2), 549–553.
- [8] P. Marteau, dolomite, magnésite et produits dérivés à usage industriel et agricole, 89 SGN 522 GEO (1989).
- [9] C. Sadika, O. Moudden, A. El Bouaria, I. El Amrani, Review on the elaboration and characterization of ceramics refractories based on magnesite and dolomite, *Asian Ceramic Soc*, 4 (2016), 219–233.
- [10] F. Boucif, D. R. Merouani, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, Adsorption of Orange I by modified dolomite: performance and mechanism, *IJEST* 2021, in press.
- [11] S. Ziane, F. Bessaha, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, Single and binary adsorption of reactive black 5 and Congo red on modified dolomite: Performance and mechanism, *J. Mol. Liq.* 2018 (249) 1245–1253.
- [12] A. Khalfa, S. Mellouk, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, Removal of catechol from water by modified dolomite: performance, spectroscopy, and mechanism, *Water Sci. Technol.* 2018, (77), 1920-1930.
- [13] R. Marouf, N. Khelifa, K. Marouf-Khelifa, J. Schott, Amine Khelifa, Removal of pentachlorophenol from aqueous solutions by dolomitic sorbents, *J. Colloid Interface Sci.* 2006, (297), 45–53.
- [14] K. H. Shah, M. Ayub, M. Fahad, M. Bilal, B. A. Zafar Amin, Z. Hussain, Natural dolomite as a low-cost adsorbent for efficient removal of As(III) from aqueous solutions, *Mater. Res. Express*, 6 (2019), 085535.
- [15] F. J. S. Barros, J. A. Cecilia, R. Moreno-Tost, M. F. de Oliveira, E. Rodríguez-Castellón, F. M. T. Luna, R. S. Vieira, Glycerol Oligomerization Using Low Cost Dolomite Catalyst, *Waste and Biomass Valorization*, *Nature B.V.* (2018), 1-14.
- [16] S. Zhao, S. Niu, H. Yu, Y. Ning, X. Zhang, X. Li, Y. Zhang, C. Lu, K. Han, Experimental investigation on biodiesel production through transesterification promoted by the La-dolomite catalyst, *Fuel*, 2019, (257), 116092.

CHAPITRE I : CONSIDERATIONS THEORIQUES

- [17] T. Xu, B. Xiao, G. G. Moyo, F. Li, Z. Chen, X. Wang, Z. Hu, S. Liu, M. Hu, Syngas production via chemical looping reforming biomass pyrolysis oil using NiO/dolomite as oxygen carrier, catalyst or sorbent, *Energy Conversion and Management*. 2019, (198), 111835.
- [18] B. Valle, N. García-Gómez, A. Remiro, A. G. Gayubo, J. Bilbao, Cost-effective upgrading of biomass pyrolysis oil using activated dolomite as a basic catalyst, *Fuel Process. Technol*, 195 (2019), 106-142.
- [19] X. Ma, Xue Zhao, J. Gu, J. Shi, Co-gasification of coal and biomass blends using dolomite and olivine as catalysts, *Renewable Energy*, 132 (2019), 509-514.
- [20] C.P.B. Quitete, M.M. Souza, Application of Brazilian dolomites and mixed oxides as catalysts in tar removal system, *App. Catal. A*, 2017, (536), 1-8.
- [21] I. Belarbi, A. Çoruh, R. Hamacha, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, Development and characterization of a new dolomite-based catalyst: application to the photocatalytic degradation of pentachlorophenol, *Water Sci Technol*, 2019, 79 (4), 741–752.
- [22] A.C.S. Guerra, M.B. de Andrade, T.R. Tonial dos Santos, R. Bergamasco. Adsorption of sodium diclofenac in aqueous medium using graphene oxide nanosheets. *Environ. Technol*. 2021, (42), 2599–2609.
- [23] N. Vieno, T. Tuhkanen, L. Kronberg, Removal of Pharmaceuticals in Drinking Water Treatment: Effect of Chemical Coagulation. *Environ. Technol*. 2006, (27), 183–192.
- [24] K. Brune, P. Patrignani, New insights into the use of currently available non-steroidal anti-inflammatory drugs. *J. Pain Res*. 2015, (8), 105–118.
- [25] Pharmacopée Européenne. 6ème édition. Tome 2. Diclofenac sodique. 1820, 2008.
- [26] M. Kaur, M. Datta, Diclofenac Sodium Adsorption onto Montmorillonite: Adsorption Equilibrium Studies and Drug Release Kinetics. *Adsorpt. Sci. Technol*. 2014, (32), 365–387.
- [27] A. Jelic, M. Gros, A. Ginebreda, R. Cespedes- Sánchez, F. Ventura, M. Petrovic, D. Barcelo, Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment, *Water Res.*, 2011, (45), 1165-1176, 2011.
- [28] R. Loos, R. Carvalho, D.C. Antonio *et al.*, EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents, *Water Res.*, 2017, (47), 6475-6487.
- [29] J. L. Coelho Ribas C.A. da Silva, L. de Andrade, G. Limberger Galvan, M. M. Cestari, E. S. Trindade, A. R. Zampronio, H.C. Silva de Assis, Effects of anti-inflammatory drugs in primary kidney cell culture of a freshwater fish, *Fish Shellfish Immunol*. 2014, (40), 296-303.
- [30] D. Stülten, S. Zühlke, M. Lamshöft, et M. Spiteller, Occurrence of diclofenac and selected metabolites in sewage effluents, *Sci. Total Environ*. 2008, (405), 310-316.
- [31] J. Schwaiger, H. Ferling, U. Mallow, H. Wintermayr, et R. D. Negele, Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac, *Aquat. Toxicol*. 2004, (68), 141-150.
- [32] B. Ferrari, N. Paxéus, R. L. Giudice, A. Pollio, et J. Garric, Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibrac acid, and diclofenac, *Ecotoxicol. Environ. Saf*. 2003, (55), 359- 370.
- [33] V. Hallare, H.R. Köhler, R. Triebkorn, Developmental toxicity and stress protein responses in zebrafish embryos after exposure to diclofenac and its solvent, DMSO, *Chemosphere*, 2004, (56), 659-666.
- [34] J. L. Oaks, M. Gilbert, M. Z. Virani, R. T. Watson, C. U. Meteyer, B. A. Rideout, H. L. Shivaprasad, S.

CHAPITRE I : CONSIDERATIONS THEORIQUES

Ahmed, M. J. Iqbal Chaudhry, M. Arshad, S. Mahmood, A. Ali, et A. Ahmed Khan, « Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan, *Nature*. 2004, (427), 630-633.

[35] K. Brune, P. Patrignani, New insights into the use of currently available non-steroidal anti-inflammatory drugs. *J. Pain Res.* 2015, (8), 105–118.

[36] J. Dobor, M. Varga, J. Yao, H. Chen, G. Palkó, et G. Záray, A new sample preparation method for determination of acidic drugs in sewage sludge applying microwave assisted solvent extraction followed by gas chromatography - mass spectrometry, *Microchem. J.* 2010 (94) 1, 36-41.

[37] Zwiener C, Frimmel FH. Oxidative treatment of pharmaceuticals in water. *Water Res* 2000 (34) 1881–1885.

[38] Ravina M, Campanella L, Kiwi J. Accelerated mineralization of the drug Diclofenac via Fenton reactions in a concentric Photo-reactor. *Water Res* 2002 (36), 3553–3560.

[39] Ternes TA, Meisenheimer M, Mcdowell D, Sacher F, Brauch HJ, Haist-Glude B, Press G, Wilme U, Zulei-Seibert N, Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. *Environ. Sci. Technol.* 2002, (36), 3855–3863.

[40] N. Taoufik, W. Boumya, M. Achak, M. Sillanpää, N. Barka, Comparative overview of advanced oxidation processes and biological approaches for the removal pharmaceuticals, *J. Environ. Manage.* 2021, (288), 15, 112404.

[41] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature* 1972, (238), 37–38.

[42] T. Shojaeimehr, M. Tasbihi, A. Acharjyad, A. T., R. Schomäcker, M. Schwarze, Impact of operating conditions for the continuous-flow degradation of diclofenac with immobilized carbon nitride photocatalysts. *J. Photochem. Photobiol., A*, 2020 (388), 112182.

[43] M.E. Malefane, U Feleni, A.T. Kuvarega, Cobalt (II/III) oxide and tungsten (VI) oxide p-n heterojunction photocatalyst for photodegradation of diclofenac sodium under visible light. *J. Environ. Chem. Eng.* 2020, (8), 103560.

[44] W.S. Koe, W.C. Chong, Y. L. Pang, C. H. Koo, M. Ebrahim, A. Mohammad, Novel nitrogen and sulphur co-doped carbon quantum dots/titanium oxide photocatalytic membrane for in-situ degradation and removal of pharmaceutical compound, *J. Water Process. Eng.* 2020, (33), 101068.

[45] O. Sacco, J.J. Murcia, A.E. Lara, M. Hernandez-Laverde, H. Rojas, J.A. Navío, M. C. Hidalgo, V. Vaiano, Pt–TiO₂–Nb₂O₅ heterojunction as effective photocatalyst for the degradation of diclofenac and ketoprofen. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2020, (107), 104839.

[46] SONAREM, Résultats des travaux de prospection réalisés sur le gisement de dolomies de Dj. Teioualt. Rapport interne. Inédit, (1976-1977), 31.

CHAPITRE II

PHOTODEGRADATION DE DICLOFENAC

II.1. INTRODUCTION

Des micropolluants organiques sont souvent détectés dans les écosystèmes aquatiques [1]. Durant ces dernières années, il a été constaté que les médicaments largement utilisés sont de véritables polluants. Il s'avère que le diclofénac (DCF) est l'un de ces composés toxiques qui est utilisé comme anti-inflammatoire non stéroïdien [2] pour traiter la douleur et l'inflammation, et est excrété dans les urines et les selles.

La présence de DCF dans l'eau peut entraîner un empoisonnement et une réduction des populations aquatiques et aviaires. La principale source de son existence est les eaux usées parce qu'il est difficile à éliminer dans les stations d'épuration. Son élimination totale des eaux ne peut pas être obtenue par les méthodes conventionnelles telles que l'adsorption [3,4], les membranes [5,6], la coagulation [7] ...

Récemment, de nombreuses études ont été consacrées à ce polluant, telles que le procédé fenton [8], la biodégradation [9] et la photocatalyse [10].

A cet effet, nous nous sommes intéressés au diclofénac dans le but de l'éliminer par photodégradation en absence et en présence de catalyseur. Le suivi de la dégradation s'effectuera par analyse spectrophotométrique UV/Vis et par la mesure de la DCO.

II.2. TRAITEMENT DE DCF EN ABSENCE DE CATALYSEUR

II.2.1. Courbe d'étalonnage

Avant d'entamer la dégradation de DCF, nous avons établi une courbe d'étalonnage à la longueur d'onde caractéristique de ce composé (figure II.3). Cette valeur est déduite suite à un balayage de longueur d'onde de 200 à 400 nm. Le spectre obtenu est représenté sur la figure II.1.

CHAPITRE II : PHOTODEGRADATION DE DICLOFENAC

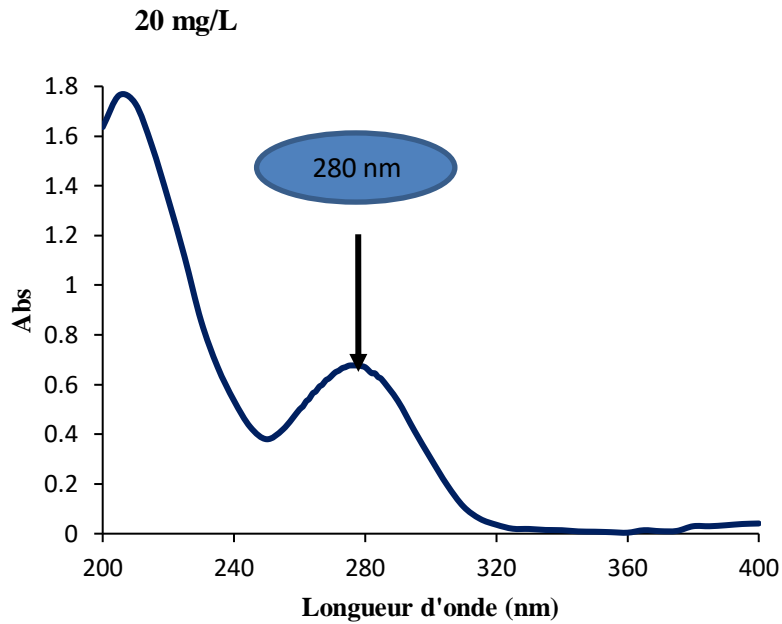


Figure II.1: Evolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde

L'analyse par spectrophotométrie UV a révélé l'existence de deux bandes d'absorption, caractéristiques au diclofenac. Elles se situent à 205 et 280 nm respectivement. Le spectre (figure II.2) trouvé est similaire à celui trouvé par Azougagh et al. qui ont également détecté deux bandes d'absorption : la première à 205 nm et la seconde à 275,2 nm [12].

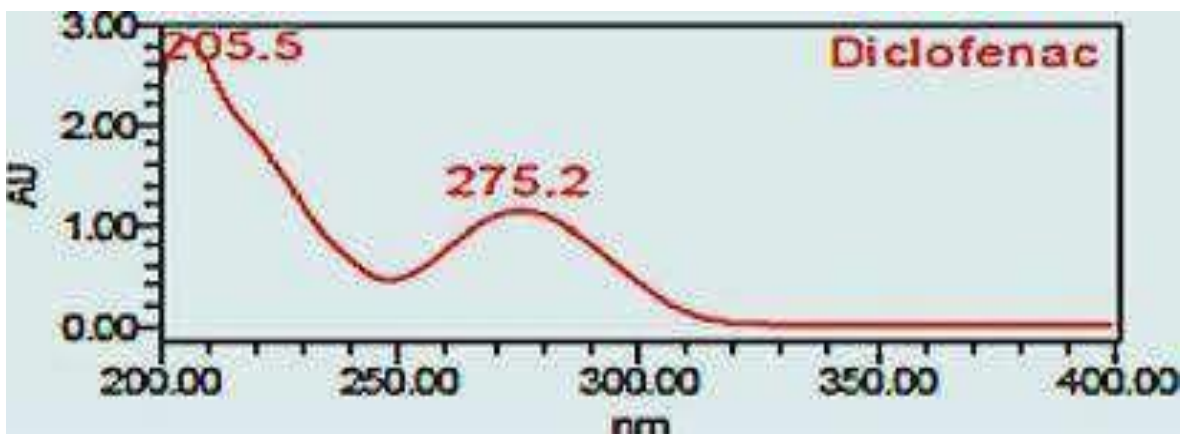


Figure II.2: Détermination de la longueur d'onde du DCF par Azougagh et al. [12].

CHAPITRE II : PHOTODEGRADATION DE DICLOFENAC

Afin d'établir la courbe d'étalonnage, nous avons considéré les solutions étalons: 05, 10, 20, 25 et 30 mg/L. Le dosage du DCF a été effectué à $\lambda = 280$ nm, le tracé obtenu est représenté sur la figure II.3.

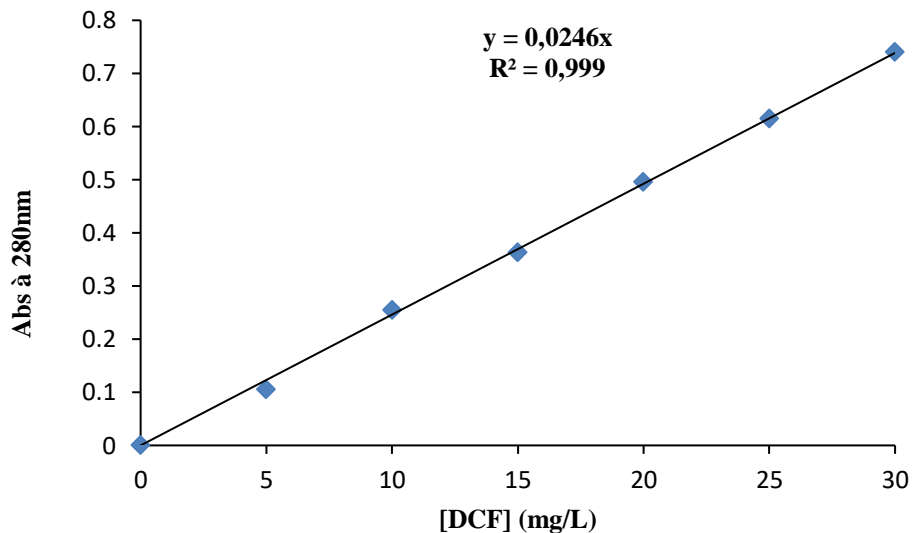


Figure II.3: Evolution de la densité optique en fonction de la concentration de DCF

L'évolution de la densité optique en fonction de la concentration est linéaire jusqu'à 30 mg/L avec un coefficient de détermination $R^2 = 0,999$.

II.2.2. Mode opératoire

50 mL de solution de DCF (20 mg/L) ont été exposés au rayonnement UV en variant le temps de traitement, le pH de la solution étant égal à 5,5. Après chaque traitement, les échantillons sont centrifugés et filtrés puis analysés par spectrophotométrie UV/VIS. Le schéma du dispositif est représenté sur la figure II.4 et la photo de la chambre sur la figure II.5. La source d'irradiation lumineuse utilisée dans les traitements photochimiques (UV, UV/D800 et UV/Ca-D800) est une lampe UV d'une puissance de 60 W protégée par un tube en quartz, émettant à une longueur d'onde de 365 nm. Le photoréacteur utilisé est un simple béccher de volume 50 mL se trouvant dans une chambre fermée.

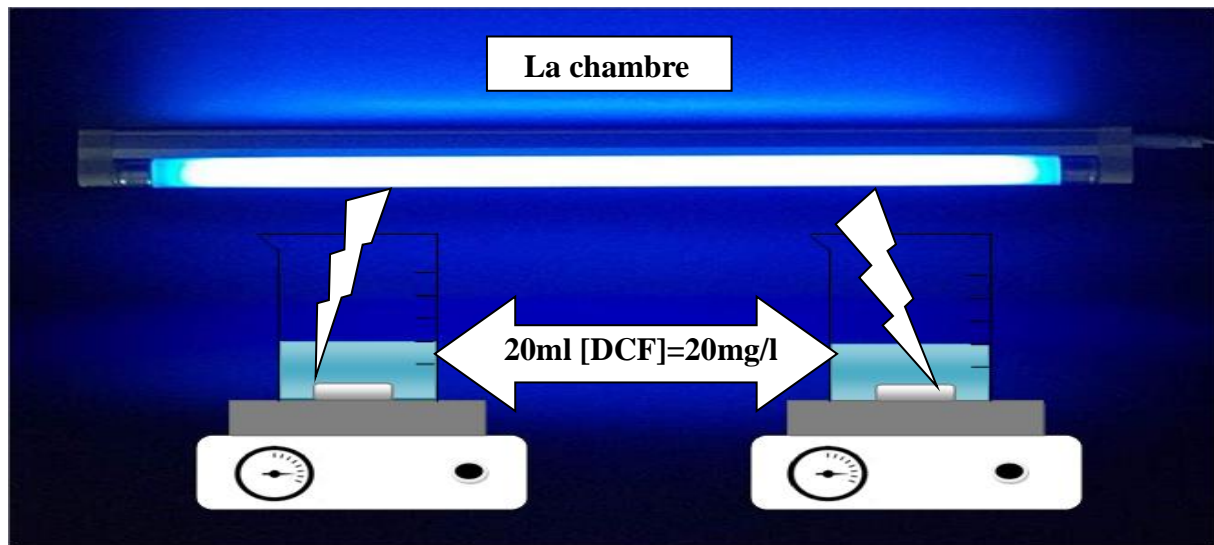


Figure II.4: Schéma du dispositif expérimental



Figure II.5: Photo du dispositif expérimental

II.2.3. Effet de pH

Dans le but de déterminer la valeur de pH qui nous donne le meilleur taux de dégradation, nous avons varié le pH de la solution de DCF en considérant un temps de traitement de 2 heures. La figure II.6 met en évidence l'évolution du pourcentage de dégradation en fonction du pH. Le taux de dégradation est calculé à partir de la formule suivante :

$$\% \text{ dégradation} = \frac{[DCF]_0 - [DCF]_t}{[DCF]_0} \times 100 \quad (\text{II.1})$$

CHAPITRE II : PHOTODEGRADATION DE DICLOFENAC

Avec :

$[DCF]_0$: Concentration initiale du diclofénac (mg/L)

$[DCF]_t$: Concentration du diclofénac à l'instant t (mg/L)

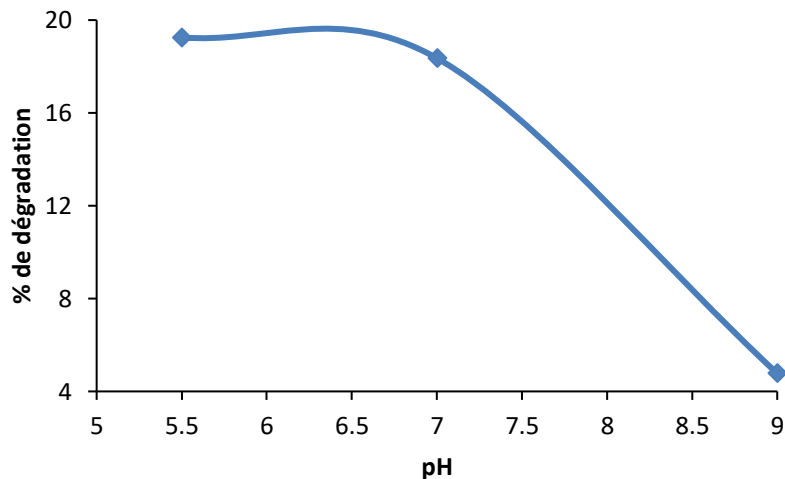


Figure II.6. Effet du pH sur la dégradation du diclofénac.

L'étude comparative des résultats montre que le taux de dégradation pour un pH de 5,5 est de 19,25%, il est de 18,36% pour pH=7 et de 4,78% pour pH=9. A cet effet, pour la suite de notre travail, nous allons considérer le pH de 5,5. Hu et al. ont trouvé le meilleur taux de dégradation pour un pH = 5 [12].

II.2.4. Analyse par spectrophotométrie UV

Nous avons, ensuite, procédé à la dégradation de diclofénac à raison de 20 mg/L pour un pH = 5,5 en variant le temps d'irradiation. Les spectres obtenus sont illustrés sur la figure II.7.

CHAPITRE II : PHOTODEGRADATION DE DICLOFENAC

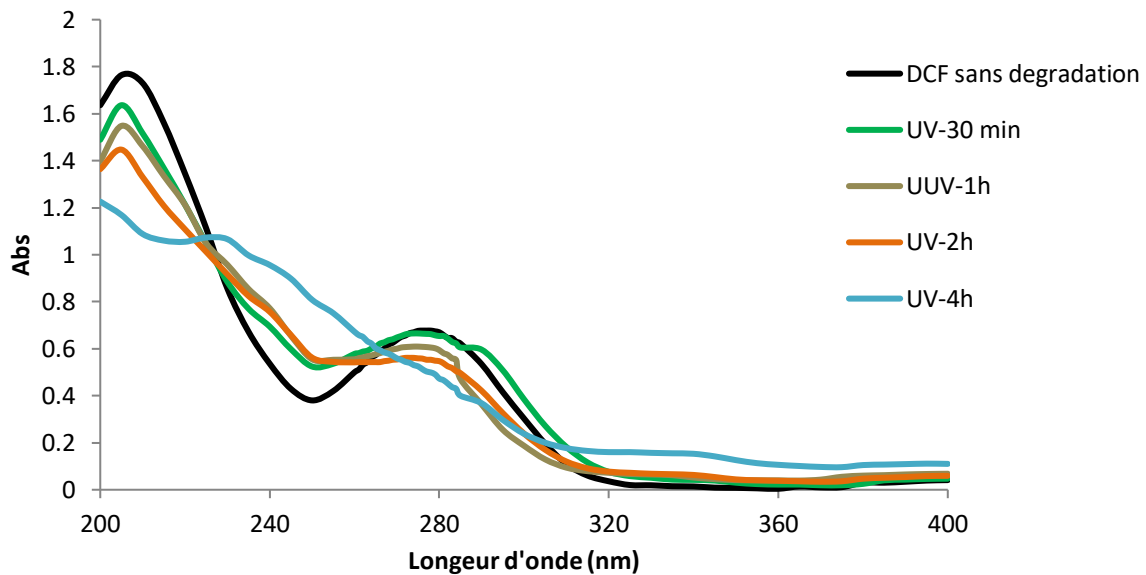


Figure II.7: Evolution de l'absorbance du DCF en fonction de la longueur d'onde

A partir de l'analyse spectrale de la photodégradation du DCF sans catalyseur et en fonction du temps d'irradiation, comme le montre la figure II.7, nous avons remarqué que le diclofénac se dégrade peu car le taux de dégradation obtenu est très faible, soit 29,40 % pendant 4heures. Ce résultat est la conséquence d'une légère diminution de l'intensité de la bande à 280 nm. Les allures des différents balayages sont presque similaires. De plus, il n'y a aucun changement dans le spectre, c'est-à-dire qu'aucune nouvelle bande n'apparaît. Notre analyse spectrale de la photodégradation du DCF en absence du catalyseur est similaire à celle trouvée par Rizzo et al. (fig. II.8) [11].

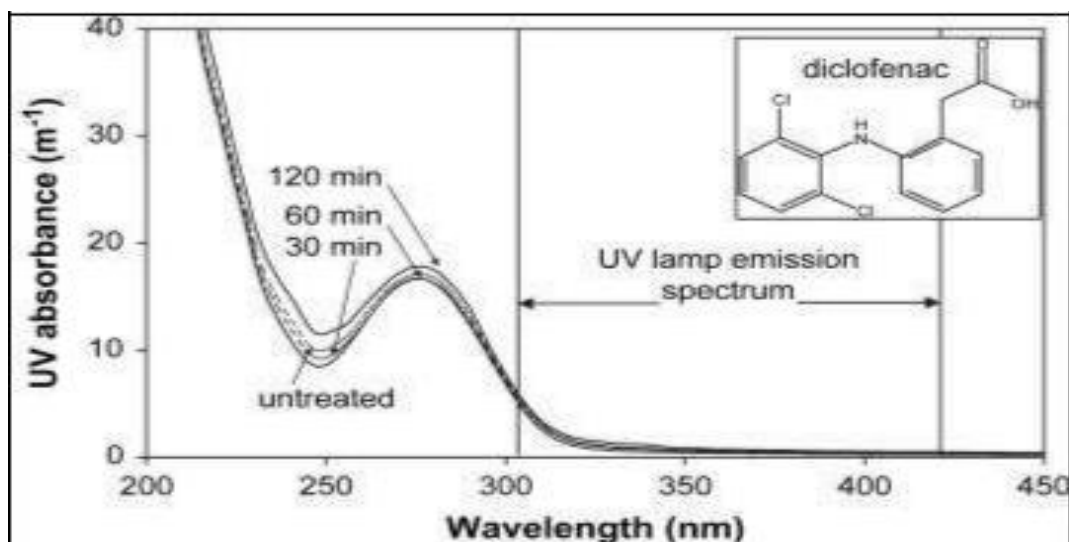


Figure II.8 : Analyse spectrale de la dégradation de DCF sans catalyseur de Rizzo et al. [11]

CHAPITRE II : PHOTODEGRADATION DE DICLOFENAC

Pour confirmer cette observation, nous avons calculé les concentrations restantes en fonction du temps (Fig. II.9)

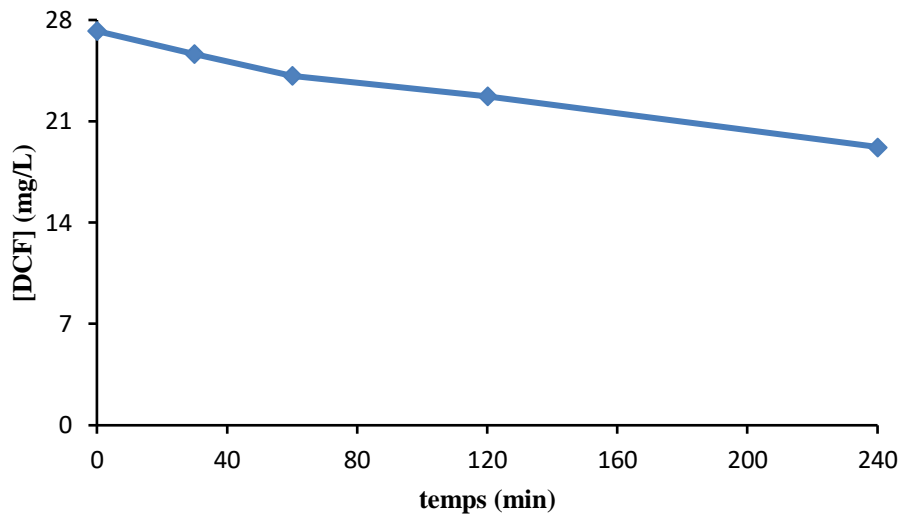


Figure II.9 : Evolution de la concentration du DCF en fonction du temps

La figure II.9 montre une légère diminution de la concentration qui conduit à un taux de dégradation de 29% pour une durée de 4 heures d'irradiation. Un faible taux de dégradation égal à 17,09% pour une durée de 350 minutes, a été obtenu par Hu et al. Cette diminution est due à la dégradation partielle de DCF. En effet, ce dernier est oxydé par des radicaux HO^\bullet générés lors du processus d'irradiation selon la réaction :



Dans le but de connaître la cinétique de disparition du DCF, nous avons tracé la variation de $\ln([DCF]_0/[DCF])$ et $1/[DCF]$ en fonction du temps. Les résultats sont illustrés sur les figures II.10 et II.11. La vitesse de la réaction est égale à

$$v = -\frac{dC}{dt} = kC^\alpha \quad (II.4)$$

Avec C : la concentration de DCF en mg/L

$$\text{Si } \alpha = 1, \text{ on aura } -\frac{dC}{dt} = kC \Rightarrow -\frac{dC}{C} = kdt \quad (II.5)$$

CHAPITRE II : PHOTODEGRADATION DE DICLOFENAC

$$\ln C = kt + \ln C_0 \Rightarrow \ln \frac{C_0}{C} = kt \quad (\text{II.6})$$

Si l'ordre est 1, on obtiendra des droites lorsqu'on trace $\ln(C_0/C)$ c'est-à-dire $\ln([DCF]_0/[DCF])$ en fonction du temps.

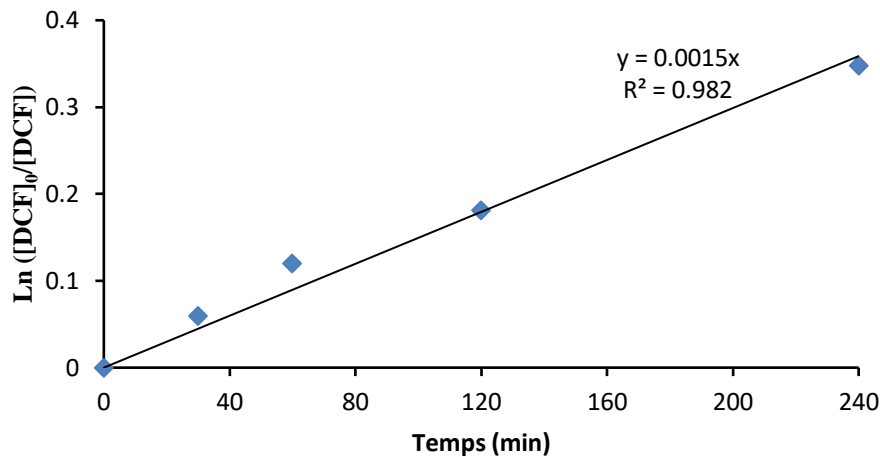


Figure II.10: Variation de $\ln([DCF]_0/[DCF])$ en fonction du temps

L'évolution de $\ln([DCF]_0/[DCF])$ en fonction du temps est linéaire, avec un coefficient de détermination, R^2 égale à 0,982. Ce résultat montre que la photodégradation de DCF est une réaction de pseudo premier ordre, avec une constante apparente de vitesse, k_{app} , égale à $0,001 \text{ min}^{-1}$. Ce résultat est conforté par plusieurs études [14-16]. Parmi celle-ci, l'étude menée par Hu et al. qui ont obtenu une constante de vitesse de 0,007 pour une concentration en diclofénac de 10 mg/L [12].

II.3. TRAITEMENT DE DCF EN PRESENCE DE CATALYSEUR

II.3.1. Introduction

Plusieurs auteurs se sont intéressés à la photodégradation catalytique du DCF en utilisant différents catalyseurs. Parmi ces derniers, nous citons le gC_3N_4 dopé par TiO_2 [12], TiO_2 [Bi], Mo/MoO_3 [17]... Dans ce contexte, pour améliorer la photodégradation, nous avons entrepris le traitement en présence de dolomie ($CaO + MgO$) comme catalyseur. Ce matériau a été utilisé comme catalyseur dans différentes réactions telles que la transésterification [18-20] et la photodégradation de pentachlorophénol réalisée au niveau du

CHAPITRE II : PHOTODEGRADATION DE DICLOFENAC

laboratoire SE2M [21]. Avant son utilisation, la dolomie a subi une calcination à 800 °C suivie d'un traitement chimique, le nitrate de calcium.

II.3.2. Modification de la dolomie

II.3.2.1. Introduction

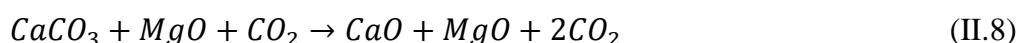
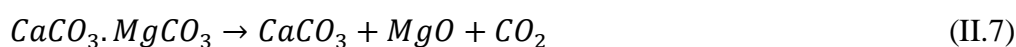
La dolomie utilisée dans ce travail provient d'un gisement de Djbel Teiouelet, Ain M'lila, situé dans la région d'Oum El Bouaghi. Sa composition chimique est regroupée dans le tableau II.1.

Tableau II.1: Composition chimique de la dolomie brute

Constituants	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	P. F*
Pourcentage (%)	31,18	21,05	0,02	0,01	0,01	0,002	46,50

* : perte au feu

D'après le tableau II.1, la dolomie est principalement composée de chaux et d'oxyde de magnésium ; les autres éléments sont à l'état de trace. La perte au feu représentée par P.F. correspond principalement au dioxyde de carbone lié à CaO et à MgO. La valeur trouvée est de 46,5%, soit environ la moitié de la composition chimique totale. Le pourcentage d'impuretés est négligeable car il est inférieur à 1%. La dolomie a été calcinée à l'air libre à 800 °C pendant 2 heures, avec une vitesse de chauffe de 10°C/min. Le traitement thermique provoque la décomposition de la dolomie conduisant aux oxydes CaO et MgO. Cette réaction se fait en deux étapes:



Le départ de CO₂ associé à MgO et CaO libère de l'espace, favorisant ainsi un certain degré de porosité, conduisant à des propriétés améliorées de la dolomie en terme d'adsorption ou de catalyse. La mesure de la surface spécifique par BET de l'échantillon calciné, D800 (dolomie traitée à 800°C), a montré une valeur de 32 m²/g [22]. Par la suite, le D800 a été modifié avec le nitrate de calcium [21] ; cette opération ayant pour but l'amélioration de ses performances catalytiques. Pour cela, 1g de D800 a été mélangé à 2 mmol de Ca²⁺, le tout sous agitation pendant 8 h à une température de 60 °C. Après filtration et séchage, le solide obtenu est

CHAPITRE II : PHOTODEGRADATION DE DICLOFENAC

calciné à 800 °C pendant 2 heures [23]. Le nouveau solide dolomitique obtenu est nommé Ca-D800.

II.3.3. Photocatalyse de DCF en présence de dolomie modifiée

II.3.3.1. Optimisation de la quantité du catalyseur

Afin de déterminer la masse de catalyseur optimum, nous avons varié la concentration de Ca-D800. Pour chaque concentration, une solution contenant 20 mg/L de DCF pour un volume de 50 ml, a été soumise à l'irradiation par le rayonnement UV ; le temps de traitement étant fixé à 2 heures. Les échantillons sont, ensuite, centrifugés, pendant 30 minutes et filtrés. L'évolution du taux de dégradation en fonction de la concentration de Ca-D800 est illustrée sur la figure II.11.

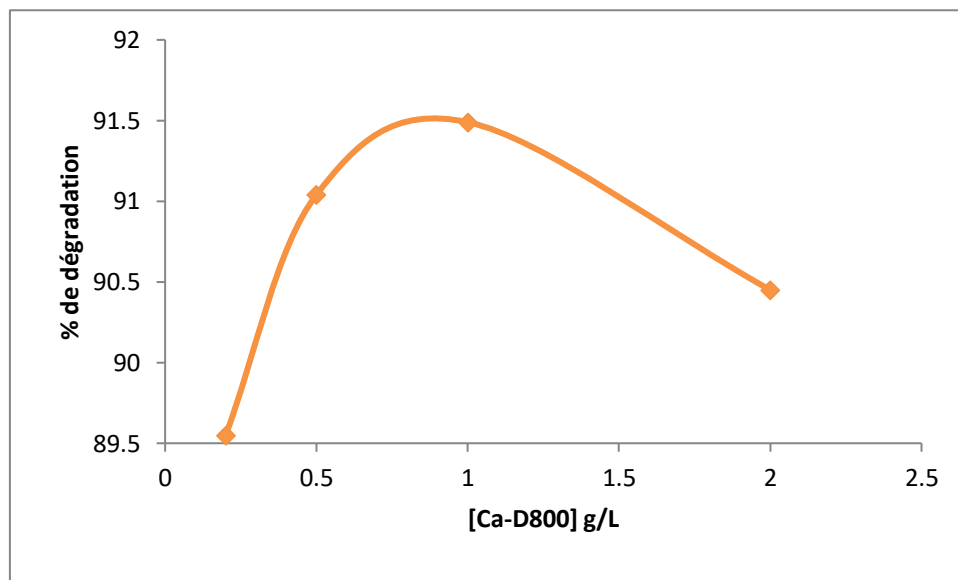


Figure II.11 : Variation du taux de dégradation en fonction de la concentration de Ca-D800

La figure II.11 met en évidence une augmentation du taux de dégradation jusqu'à un maximum, au delà duquel le taux diminue. Le meilleur taux de dégradation est obtenu pour une concentration égale à 1g/L, correspondant à 91,49% d'élimination. Pour la suite des travaux, le traitement du DCF sera effectué en présence de 1 g/L de Ca-D800 et D800.

II.3.3.2. Photodégradation catalytique de DCF en présence de D800 et CaD800

Nous avons procédé à la dégradation de DCF en présence de D800 et CaD800 à raison de 1 g/L et en considérant un temps de traitement de 2 heures. L'analyse par spectrophotométrie UV a conduit aux spectres regroupés dans la figure II.12. Au préalable, le mélange réactionnel

CHAPITRE II : PHOTODEGRADATION DE DICLOFENAC

a été maintenu dans l'obscurité sous agitation continue pendant 1 h pour atteindre l'équilibre d'adsorption-désorption et éliminer la contribution de l'adsorption à la dégradation.

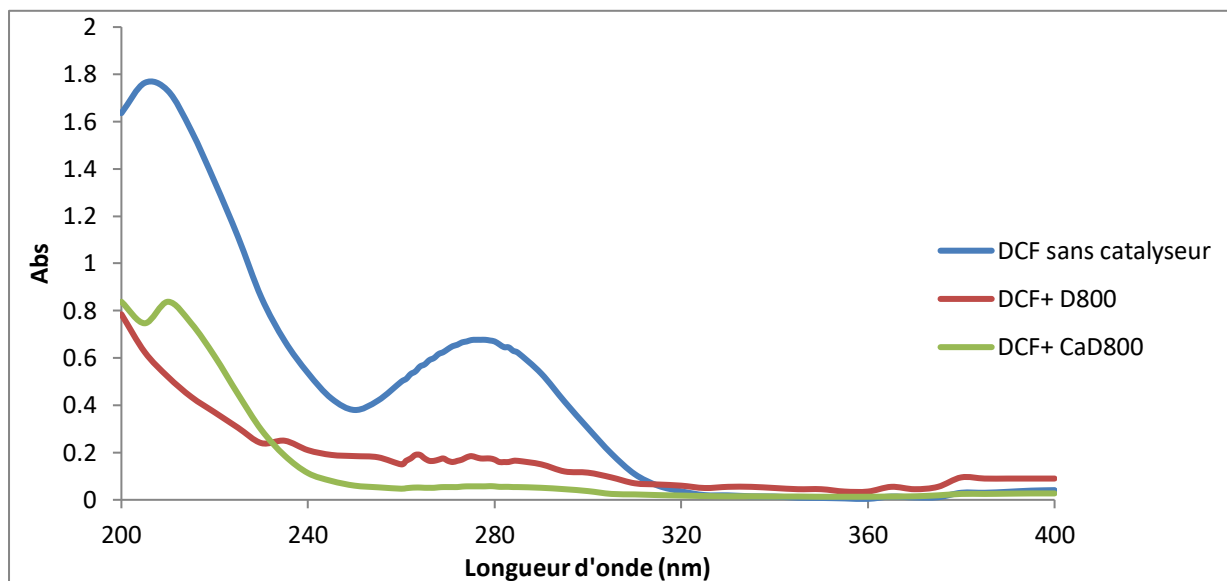
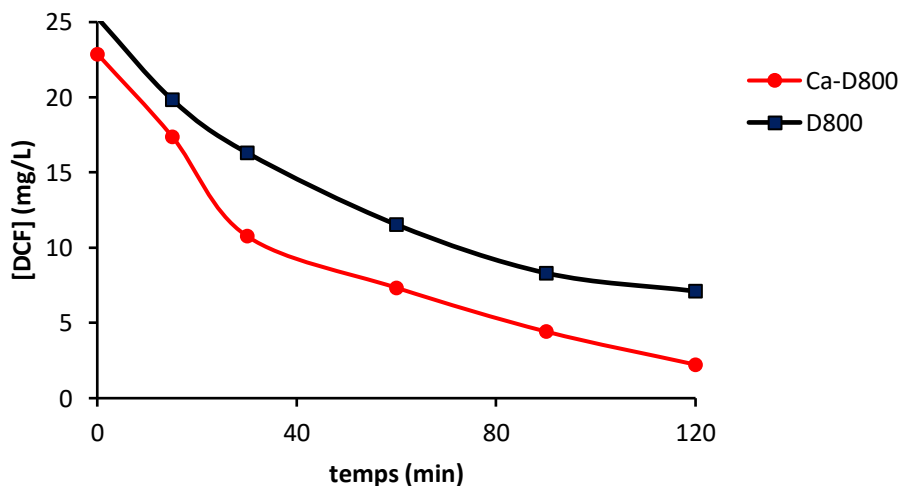


Figure II.12 : Spectre d'absorption du DCF en présence de dolomie

On remarque l'abaissement de la bande caractéristique de DCF qui est significative pour le traitement en présence de Ca-D800. En calculant les concentrations et le taux de dégradation à $\lambda = 280$ nm pour D800 et Ca-D800, on trouve respectivement 7,11 et 2,24 mg/L, 80,75 et 90%.

Pour déterminer la cinétique de dégradation, nous avons calculé les concentrations à 280 nm pour chaque temps considéré. Les concentrations initiales sont déduites après l'équilibre adsorption /désorption pendant 1 h à l'obscurité. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure II.13.



CHAPITRE II : PHOTODEGRADATION DE DICLOFENAC

Figure II.13 : Evolution de la concentration du DCF en fonction du temps

Dans le but de connaître l'ordre de la réaction par rapport à la disparition de DCF, nous avons tracé la variation de $\ln([DCF]_0/[DCF])$ en fonction du temps, les radicaux HO^\bullet étant considéré en excès. Les résultats sont illustrés sur les figures II.14

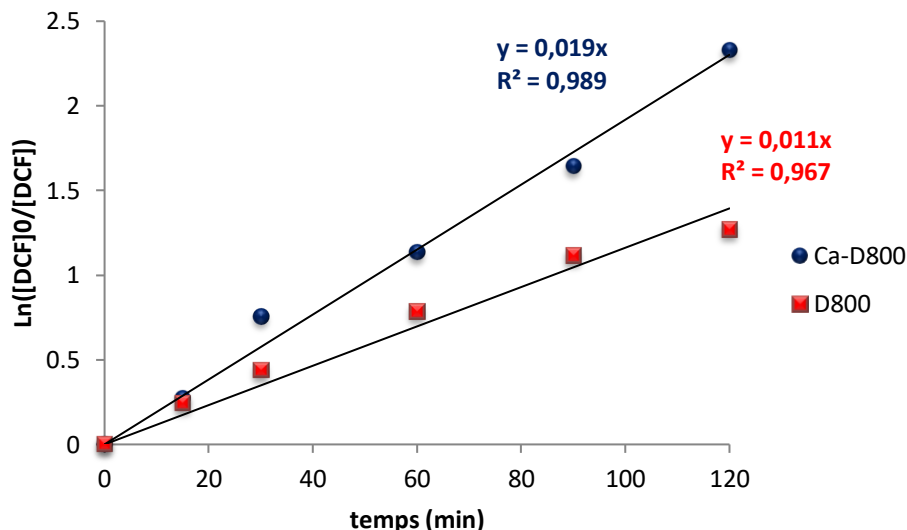


Figure II.14: Variation de $\ln([DCF]_0/[DCF])$ en fonction du temps

L'évolution de $\ln([DCF]_0/[DCF])$ en fonction du temps est linéaire, avec un coefficient de détermination, R^2 supérieur à 0,96. On déduit alors, que la dégradation du DCF en présence de D800 et CaD800 suit une cinétique de pseudo premier ordre, avec des constantes apparentes de vitesse, k_{app} , respectivement égales à 0,02 et 0,01 min^{-1} . La constante de vitesse est 2 fois supérieure en présence de Ca-D800 que D800. Ce résultat montre que la modification de D800 par Ca^{2+} améliore nettement ses performances catalytiques.

II.3.4. Photocatalyse en présence de persulfate de potassium

II.3.4.1. Introduction

Dans les processus de photodégradation des polluants, les principales espèces actives impliquées, que se soit en photolyse ou en photocatalyse, sont les radicaux hydroxyles (HO^\bullet) avec un potentiel d'oxydation de 2,8 V [24]. En attaquant directement les structures moléculaires, HO^\bullet peut décomposer la plupart des substances organiques bio-récalcitrantes et augmente ainsi leur dégradabilité de manière efficace. Cependant, sa durée de vie est très courte de l'ordre de 10 μs , ce qui affecte gravement sa capacité d'oxydation (Eskandarloo et

CHAPITRE II : PHOTODEGRADATION DE DICLOFENAC

al., 2016 ; Tao et al., 2016). En revanche, le radical sulfate ($SO_4^{\bullet-}$), généré à partir de l'ion persulfate ($S_2O_8^{2-}$) par irradiation lumineuse, est un autre oxydant fort avec un potentiel d'oxydation de 2,5-3,1 V [25]. Ce dernier a une durée de vie plus longue, de 30 à 40 μs , ce qui le rend plus stable que HO^{\bullet} lorsqu'il réagit avec les polluants cibles [26].

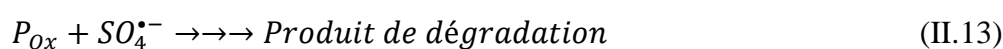
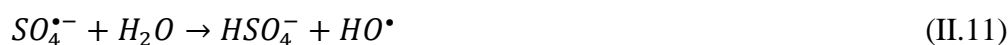
Principe

L'ion persulfate peut oxyder différents types de composés organiques. Il est employé dans le traitement des fluides hydrauliques ou comme initiateur de réaction dans l'industrie pétrochimique [23]. En 1962, House et *al.* ont étudié l'activation des ions persulfate par les métaux de transition, tel que le cuivre, l'argent, cérium, et le cobalt, pour éliminer potentiellement des polluants organiques présents dans les sols [27]. Cependant un intérêt plus approfondi a été observé récemment dans l'utilisation du persulfate comme oxydant pour décontaminer les milieux aquatiques et les sols.

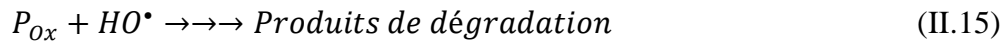
Généralement, l'activation des ions persulfates est possible par plusieurs méthodes telles que la chaleur, l'irradiation lumineuse, l'ajout d'un métal de transition (radiolyse) et les micro-ondes. Ces réactions sont accélérées par irradiation du système sous une lumière UV et conduisent à la formation d'une paire de radicaux-ions sulfates [28].



Le radical-anion $SO_4^{\bullet-}$ est un oxydant puissant, spécifique grâce à son potentiel redox de 2,6 V (couple $(SO_4^{\bullet-}/SO_4^{2-})$ comparable à celui du radical hydroxyle HO^{\bullet} (2,8 V). Il présente une réactivité très proche de celle de HO^{\bullet} se caractérisant par une capacité élevée de dégradation des composés organiques. Les radicaux $SO_4^{\bullet-}$ peuvent produire une série de réactions radicalaires dont les plus importantes sont rapportées dans le schéma réactionnel suivant, dans lequel 'P' représente la molécule du polluant, et 'Pox' le sous produit de son oxydation.



CHAPITRE II : PHOTODEGRADATION DE DICLOFENAC



Dans le but d'augmenter le taux de dégradation, nous allons entamer la photocatalyse en présence de $K_2S_2O_8$

II.3.4.2. Optimisation de la concentration de $K_2S_2O_8$

Afin de déterminer la concentration de $K_2S_2O_8$ optimum, nous avons choisi 2 concentrations 5 et 1 mM. Cette dernière est choisie sur la base d'une référence bibliographique [29]. A cet effet, un volume de 50 ml, contenant 20 mg/l de DCF + $K_2S_2O_8$, a été soumis à l'irradiation par le rayonnement UV pendant une durée de 2 heures. Le résultat est représenté sur la figure II.15.

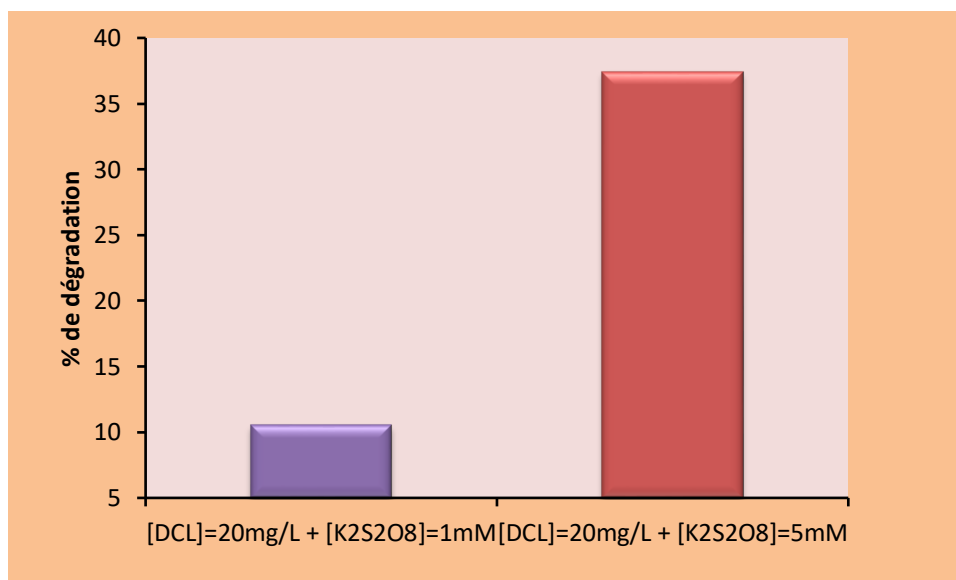


Figure II.15: Variation du taux de dégradation du DCF en fonction de la concentration de $K_2S_2O_8$

La figure II.15 met en évidence la large différence du taux de dégradation entre les deux concentrations utilisées. Nous déduisons que la concentration optimale de $K_2S_2O_8$ est de 5mM et qui a donné le meilleur taux de dégradation égale à 37,4 % d'élimination. Pour la suite des travaux, le traitement du DCF sera effectué en présence de 5mM de $K_2S_2O_8$.

Le spectre obtenu est illustré sur la figure II.16. Ce dernier est comparé à celui trouvé par photolyse.

CHAPITRE II : PHOTODEGRADATION DE DICLOFENAC

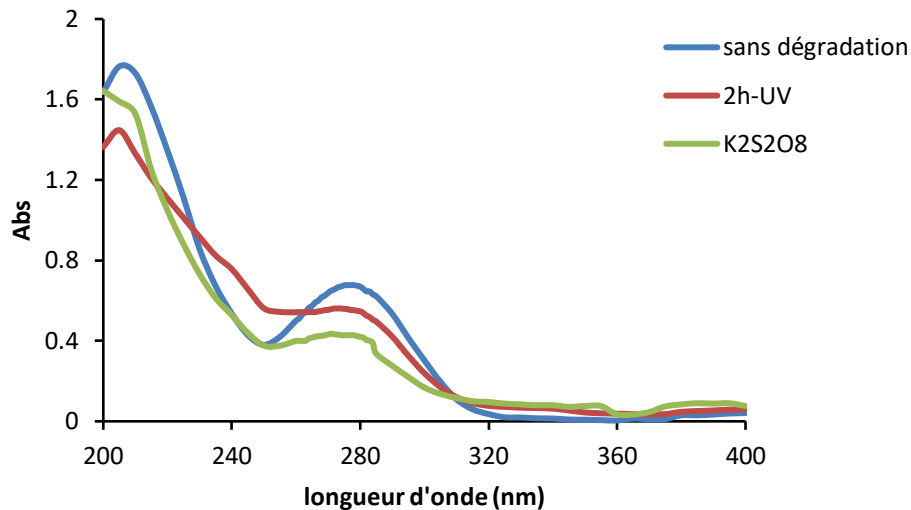


Figure II.16 : Spectre d'absorption du DCF en présence de $K_2S_2O_8$

La figure II.16 montre qu'il y a une légère amélioration dans la photolyse en présence de $K_2S_2O_8$. En calculant les taux de dégradation à partir des concentrations déterminées à 280 nm, nous obtenons 37 % de dégradation contre 18,4 % sans ajout de $K_2S_2O_8$ pour la même durée.

II.3.5. Photocatalyse en présence de D800, Ca-D800 et le persulfate de potassium

Pour avoir un taux de dégradation supérieur aux précédents, nous allons faire la photocatalyse du diclofenac de concentration de 20mg/L par le persulfate de concentration en variant la concentration de $K_2S_2O_8$. Le traitement sera réalisé en prenant en considération les deux catalyseurs D800 et Ca-D800 à raison de 1g/L.

II.3.5.1. Effet de la concentration de $K_2S_2O_8$

Pour étudier l'effet de la concentration du persulfate sur la photodégradation de DCF, nous avons procédé à son traitement en présence de Ca-D800. Ce dernier est choisi sur la base de sa modification chimique et thermique. La concentration de DCF étant égale à 20 mg/L, après chaque traitement, les échantillons sont analysés et la concentration résiduelle déterminée. La cinétique de dégradation est représentée sur la figure II.17.

Comme le montre la figure ci-dessous, la concentration de DCF diminue quelle que soit la quantité ajoutée de persulfate de potassium. Néanmoins, pour une valeur de 1 et 2 mM, la

CHAPITRE II : PHOTODEGRADATION DE DICLOFENAC

diminution est peu significative. Les tracés de cinétiques correspondantes sont illustrés sur la figure II.18.

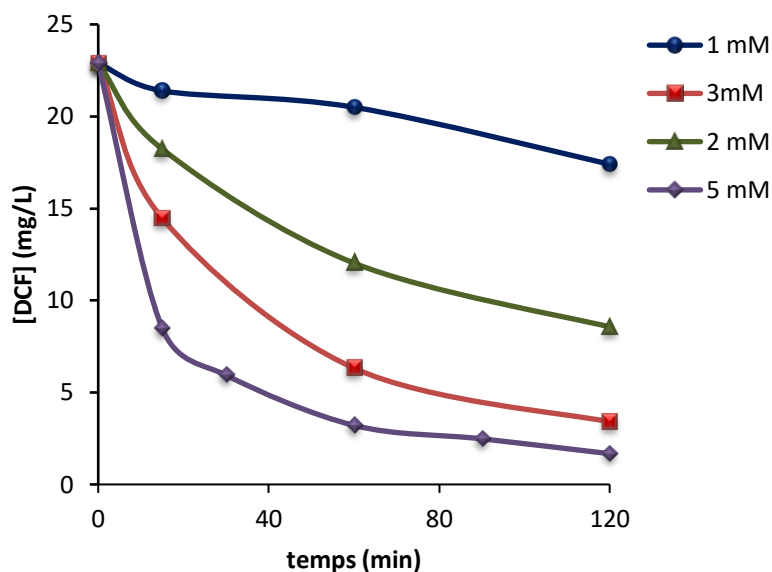


Figure II.17 Evolution de la concentration de DCF en fonction du temps et de la concentration de $K_2S_2O_8$

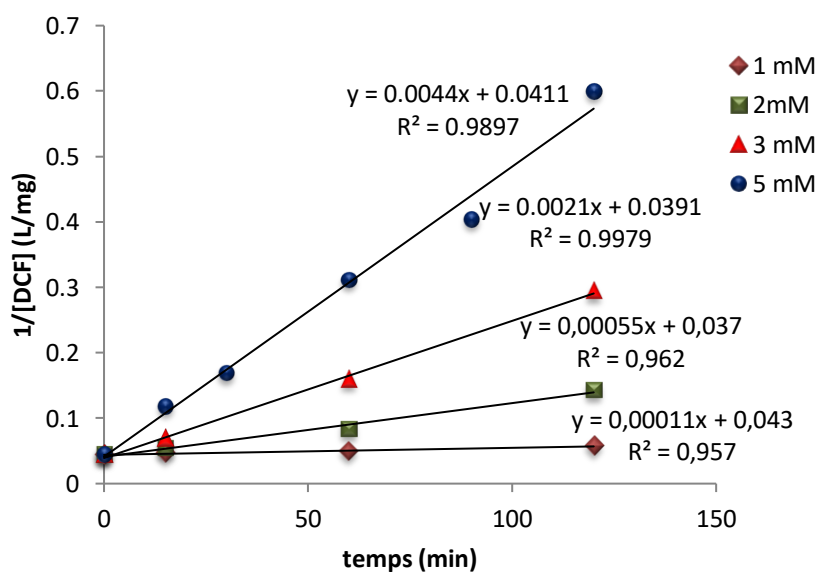


Figure II.18 Cinétique de photocatalyse de DCF en fonction de la concentration de $K_2S_2O_8$ en présence de Ca-D800

Les tracés représentés sur la figure II.18 montrent que la réaction de photodégradation en présence des ions persulfate suit une cinétique de pseudo ordre 2, étant donné que les tracés sont linéaires avec un coefficient de détermination $R^2 > 0,95$. Les constantes de vitesse évoluent selon la séquence : $5 > 3 > 2 > 1$ mM. Nous déduisons alors qu'une concentration de 5

CHAPITRE II : PHOTODEGRADATION DE DICLOFENAC

mM est la plus adéquate pour atteindre un taux élevé de dégradation d'environ 94% comme le montre la figure ci dessous.

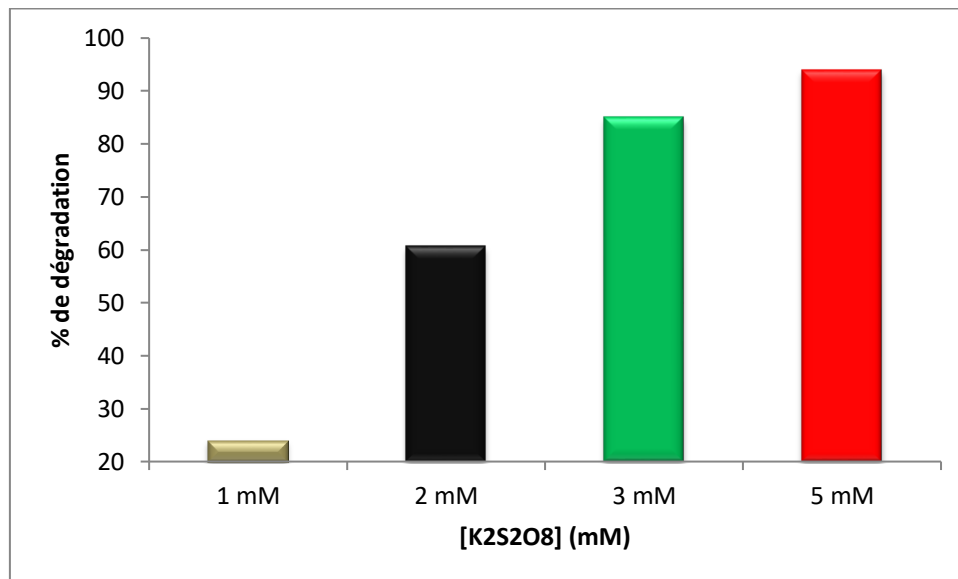


Figure II.19: Taux de dégradation de DCF en fonction de la concentration de

Pour la suite de nos travaux, nous allons considérer la concentration de 5mM comme optimum pour le persulfate de potassium.

II.3.5.2. Analyse par spectre UV

Cette fois, nous avons procédé à la dégradation de DCF en présence de $S_2O_8^{2-}$ à raison de 5mM avec D800 à raison de 1g/L, puis avec CaD800 à raison de 1g/L, en considérant un temps de traitement de 2 heures. L'analyse par spectrophotométrie UV a conduit à différents taux de dégradation comme le montre la figure II.20.

CHAPITRE II : PHOTODEGRADATION DE DICLOFENAC

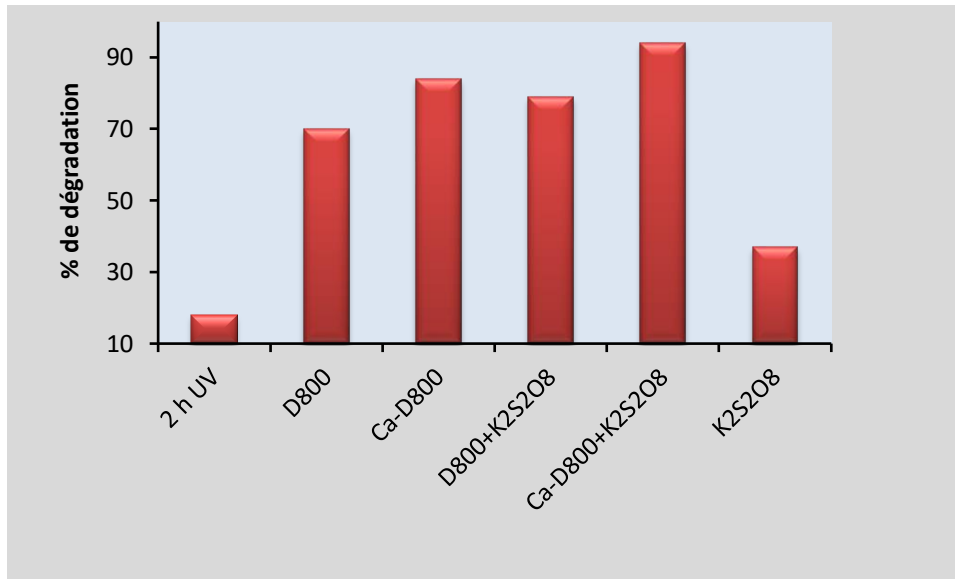


Figure II.20 : Evolution du taux de dégradation de DCF en présence de D800, Ca-D800, en absence et en présence de persulfate de potassium

D'après la figure II.20, nous remarquons qu'il y a une différence dans les résultats par rapport à l'utilisation de D800 et Ca-D800 en présence et en absence de $K_2S_2O_8$. En calculant le taux de dégradation, nous trouvons que la meilleure valeur du taux, soit 94%, est attribuée au traitement en présence de **Ca-D8000** + $K_2S_2O_8$. La dégradation pour un traitement de 2 heures, en considérant les différentes combinaisons, suit la séquence suivante :

Ca-D800+ $K_2S_2O_8$ > Ca-D800 > D800+ $K_2S_2O_8$ > D800 > + $K_2S_2O_8$ > photolyse

Pour déterminer la cinétique de dégradation, nous avons entamé le traitement en présence de 1 g/L de D800 et Ca-D800 en présence de 5mM de + $K_2S_2O_8$ en variant le temps. Le tracé de [DCF] en fonction de temps est illustré sur la figure II.21.

CHAPITRE II : PHOTODEGRADATION DE DICLOFENAC

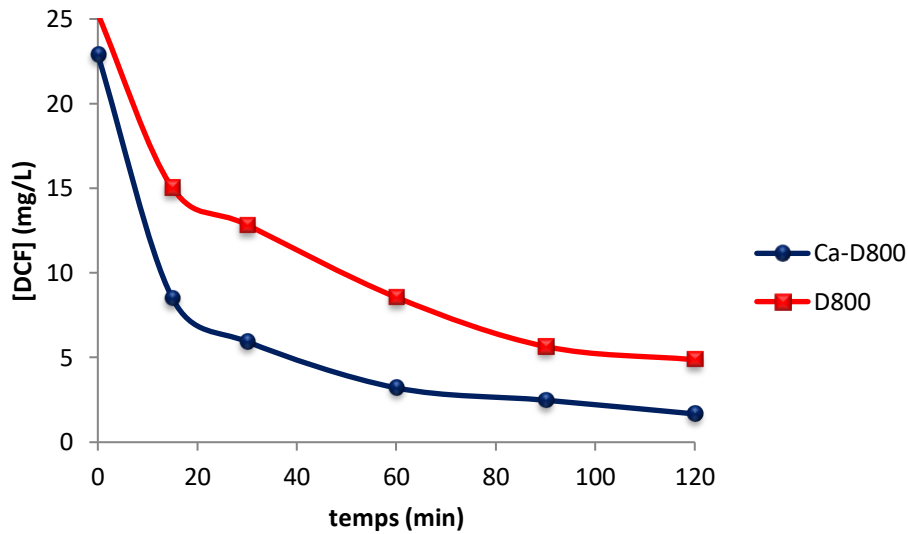


Figure II.21 : Evolution de la concentration du DCF en fonction du temps et en présence de $K_2S_2O_8$

La concentration de diclofénac diminue au fur et à mesure que le temps de traitement augmente. 120 minutes sont nécessaires pour atteindre des taux de dégradation de 80,75 et 94% pour D800 et Ca-D800, respectivement. La dégradation photocatalytique en présence de Ca-D800 additionné de $K_2S_2O_8$ a nettement amélioré le taux. Ce résultat est conforté par ceux de Chen et al qui ont obtenu une dégradation totale de DCF (10 mg/L) en présence de $CuBi_2O_4/Ag_3PO_4$ auquel on a ajouté $K_2S_2O_8$ [29].

Dans le but de déterminer l'ordre de la réaction, nous avons tracé $1/[DCF]$ en fonction du temps (figure II.19). Nous avons essayé de tracer $\ln([DCF]_0/[DCF])$ en fonction du temps mais il s'avère que le pseudo premier ordre ne convient pas cette fois ci à nos résultats.

CHAPITRE II : PHOTODEGRADATION DE DICLOFENAC

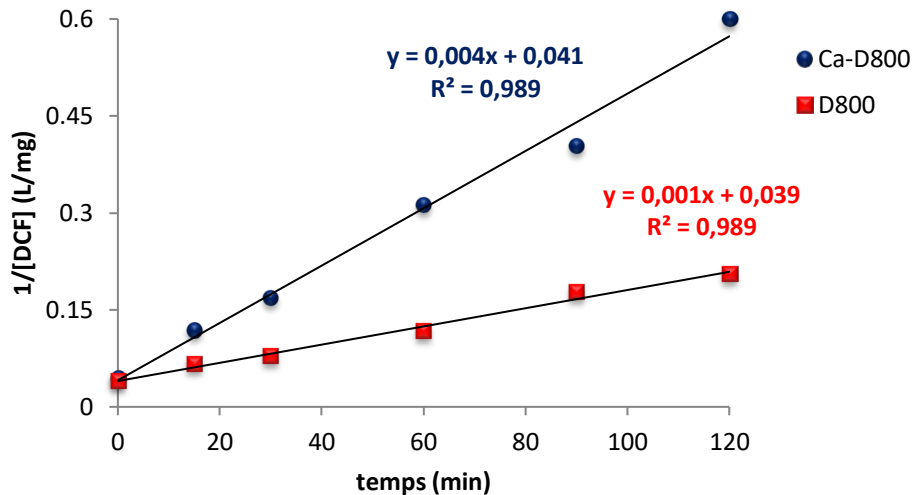


Figure II.22: Variation de $1/[DCF]$ en fonction du temps

L'évolution de $1/[DCF]$ en fonction du temps est linéaire, avec un coefficient de détermination, R^2 supérieur à 0,98. Ces résultats montrent que la dégradation dans ce cas suit une cinétique de pseudo deuxième ordre, avec une constante apparente de vitesse, k_{app} , égale à $4 \cdot 10^{-3}$ et $1 \cdot 10^{-3}$ pour D800 et CaD800 respectivement. Le changement d'ordre est probablement dû à l'ajout du persulfate dont la variation de concentration intervient dans la cinétique de la réaction.

Dans le but de connaître la cinétique de photodégradation catalytique de la réaction par rapport au persulfate, nous avons tracé l'évolution de la constante apparente en fonction de la concentration de $K_2S_2O_8$. Le graphe obtenu est représenté sur la figure II.23.

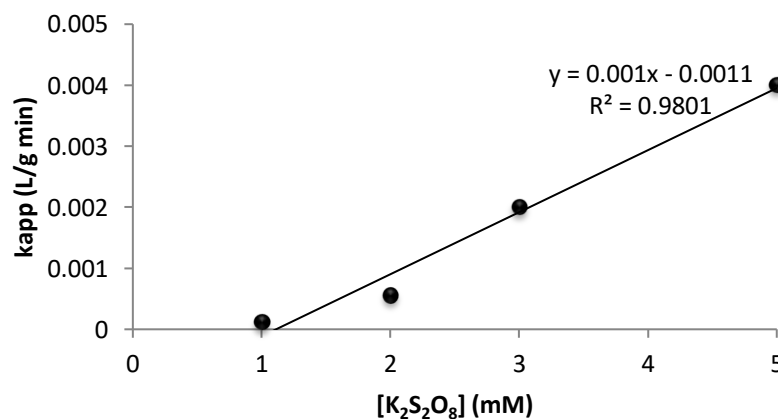


Figure II.23: Variation de k_{app} en fonction de la concentration de $K_2S_2O_8$ de la photocatalyse de DCF en présence de Ca-D800.

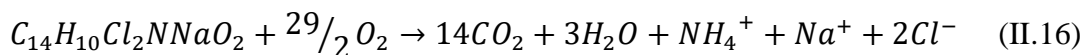
CHAPITRE II : PHOTODEGRADATION DE DICLOFENAC

L'évolution de k_{app} en fonction de la concentration de persulfate de potassium est linéaire ce qui montre que la réaction de dégradation de DCF est d'ordre 1 par rapport au persulfate.

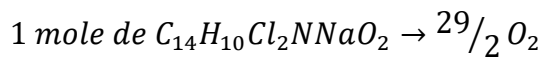
II.3.5.3. Suivi de la demande chimique en oxygène (DCO) [30]

Pour confirmer la dégradation de diclofénac, nous avons également suivi l'évolution de traitement par la mesure de la DCO. La demande chimique en oxygène (DCO) est la concentration en oxygène exprimée en mg/L. Il s'agit d'un paramètre qui indique la présence de matière organique, sa valeur est calculée en fonction de la concentration de celle-ci. Sa mesure est effectuée via un dosage volumétrique de l'excès de bichromate ayant servi à l'oxydation de la matière organique.

En théorie, la réaction de combustion de diclofénac sodique s'écrit :



❖ Pour calculer la DCO théorique, on procède comme suit :



$$\frac{20}{318,1} \text{ mole} \rightarrow x \Rightarrow x = \frac{20 \times 29}{318,1 \times 2} \text{ mole de } O_2$$

Sachant que :

- ◆ $\frac{20}{318,1}$ nombre de moles de diclofénac
- ◆ 20 mg de DCF et 318,1 g est la masse molaire

On sait que : 1 mole de $O_2 \rightarrow 32 \text{ g}$

$$\frac{20 \times 29}{318,1 \times 2} \text{ mole de } O_2 \rightarrow m$$

$$m = \frac{20 \times 29 \times 32}{318,1 \times 2} = 29,17$$

$$DCO = 29,17 \text{ mg d}'O_2/l$$

Sachant que pour une concentration de 20 mg/L, on a obtenu une absorbance de 0,67 qui donne une concentration de 27,24 mg/L. Cette dernière est considérée comme concentration

CHAPITRE II : PHOTODEGRADATION DE DICLOFENAC

initiale. En présence de catalyseur, cette concentration devient égale à 22,89 mg/L qui correspond à une DCO de 33,4 mg d'O₂/L.

Une solution de 20mg/L de DCF en présence de 1 g/L de CaD800 additionnée à 5 mM de K₂S₂O₈ a été soumise aux radiations UV en variant le temps de traitement. Pour chaque échantillon traité, centrifugé et filtré, nous avons mesuré la DCO. Les résultats sont reportés sur la figure II. 20.

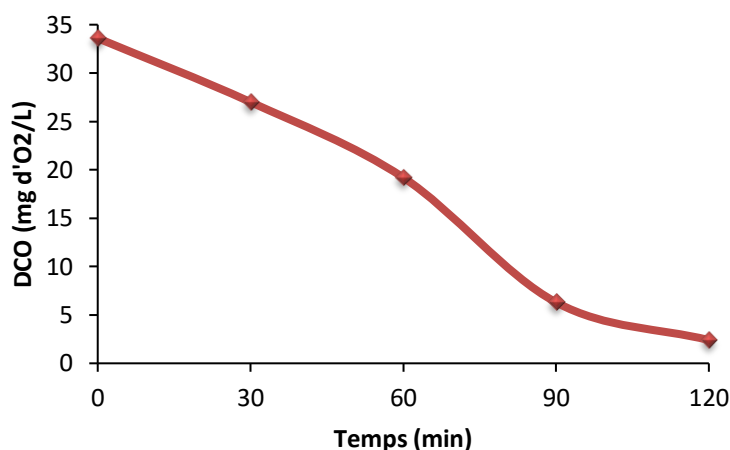


Figure II.24: Evolution de la DCO en fonction du temps de traitement

Nous remarquons que la DCO diminue au cours du traitement. Le taux de dégradation obtenu est de 93%. Nous déduisons que la dégradation du DCF est accélérée, en présence CaD800 et K₂S₂O₈ ce qui confirme les résultats trouvés précédemment.

II.3.5.4. Effet de la concentration initiale de DCF

Dans le but d'étudier l'effet de la concentration initiale du diclofenac, nous avons dégradé différentes concentrations qui sont 5, 10, 20 et 25 mg/L en considérant les mêmes conditions : [K₂S₂O₈]=5mM+[CaD800]=1g/L. Au préalable, tous les échantillons sont mis à l'obscurité pour l'établissement de l'équilibre adsorption/désorption. Les concentrations initiales sont déduites après soustraction de celle adsorbée. La figure II.21 montre la variation de concentration en fonction de temps pour les 4 échantillons.

CHAPITRE II : PHOTODEGRADATION DE DICLOFENAC

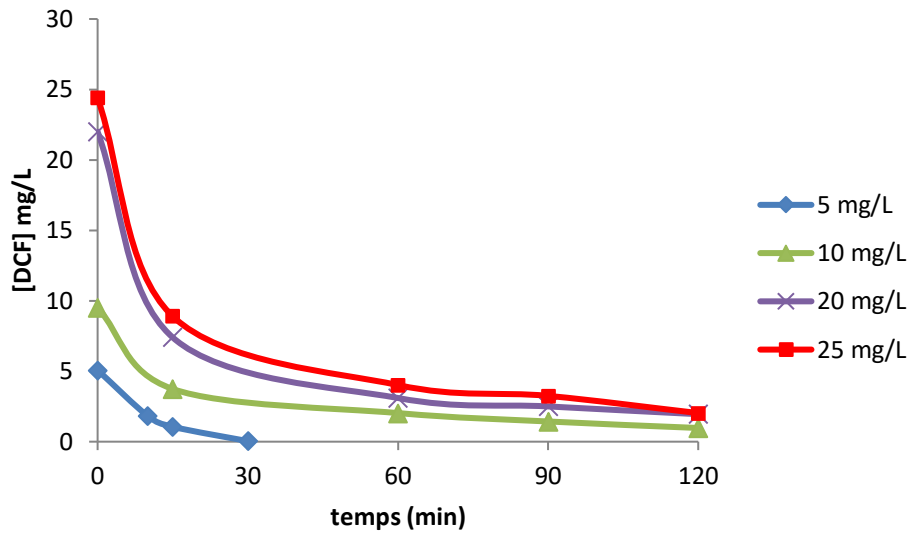


Figure II.25: Evolution de la concentration du diclofenac en fonction de temps

Pour déterminer la cinétique des 4 échantillons, on a tracé les figures suivantes :

❖ $[DCF]=5\text{mg/l} + [Cad800]=1\text{g/L} + [K_2S_2O_8]=5\text{mM}$

Le tracé de la variation de $\ln([DCF]_0/[DCF])$ en fonction du temps, les radicaux HO^\bullet étant considérés en excès, est illustré sur la figure II.26.

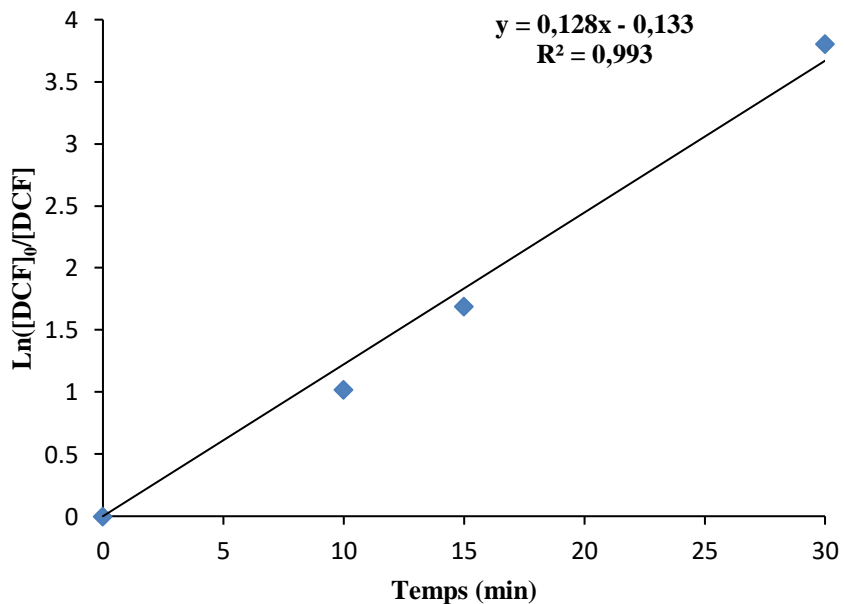


Figure II.26: Variation de $\ln([DCF]_0/[DCF])$ en fonction du temps

CHAPITRE II : PHOTODEGRADATION DE DICLOFENAC

L'évolution de $\ln([DCF]_0/[DCF])$ en fonction du temps est linéaire, avec un coefficient de détermination, R^2 égale à 0,993. Ce résultat montre que la dégradation dans ce cas suit une cinétique de pseudo premier ordre, avec une constante apparente de vitesse, K , égale à $0,128 \text{ min}^{-1}$.

❖ $[DCF]=10,20 \text{ et } 25 \text{ mg/l} + [CaD800]=1\text{g/L} + [K_2S_2O_8]=5\text{Mm}$

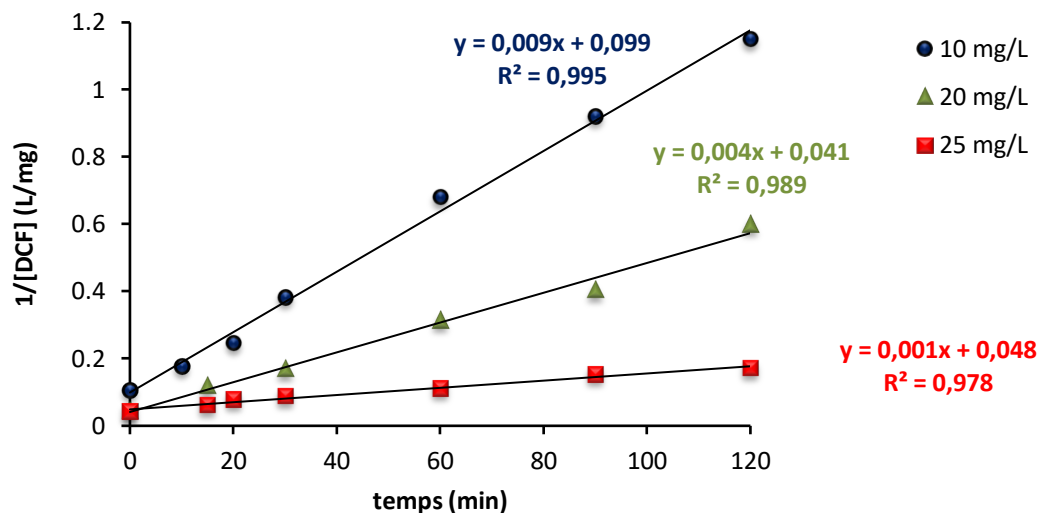


Figure II.27: Variation de $1/[DCF]$ en fonction du temps

L'évolution de $1/[DCF]$ pour 10, 20 et 25 mg/L en fonction du temps est linéaire, avec un coefficient de détermination, R^2 égale à 0,99. Ces résultats montrent que la dégradation, dans ces cas, suit une cinétique de pseudo deuxième ordre, avec une constante apparente de vitesse, k_{app} , égale à 0,009; 0,004; 0,001 L/mg.min successivement.

En présence de Ca-D800 et de $K_2S_2O_8$, la photodégradation du DCF a conduit à un taux d'élimination de 94%, à l'issue de deux heures, avec une constante de vitesse apparente égale à $0,004 \text{ L/mg} \cdot \text{min}$, alors que sans catalyseurs, le taux d'élimination a atteint 29,4% pendant 4 heures avec une cinétique de pseudo ordre 1. Ceci confirme l'efficacité de la dolomie modifiée avec le persulfate comme catalyseurs.

En augmentant la concentration du diclofenac en présence de Ca-D800 et de $K_2S_2O_8$, la constante de vitesse diminue et l'ordre de la réaction change.

CHAPITRE II : PHOTODEGRADATION DE DICLOFENAC

II.4 ACTIVITE CATALYTIQUE DE Ca-D800

Le Ca-D800 possède une bande gap dont l'énergie E_g est de 3.28 eV [21], ainsi lorsque sa surface est irradiée par des photons UV, un électron e^- se déplace de la bande de valence vers la bande de conduction, générant des trous positifs (h^+). En milieu aqueux hautement alcalin et en présence de $Ca(OH)_2$, il se produit les réactions suivantes:



Les radicaux HO^\bullet peuvent également être produits par l'action de h^+ sur l'eau adsorbée à la surface



Le radical HO^\bullet est également produit à partir de SO_4^{2-} selon :



L'apport simultané des radicaux HO^\bullet à partir de Ca-D800 et du persulfate a participé à la dégradation du diclofénac. Le mécanisme de l'activité catalytique est représenté sur la figure II.28.

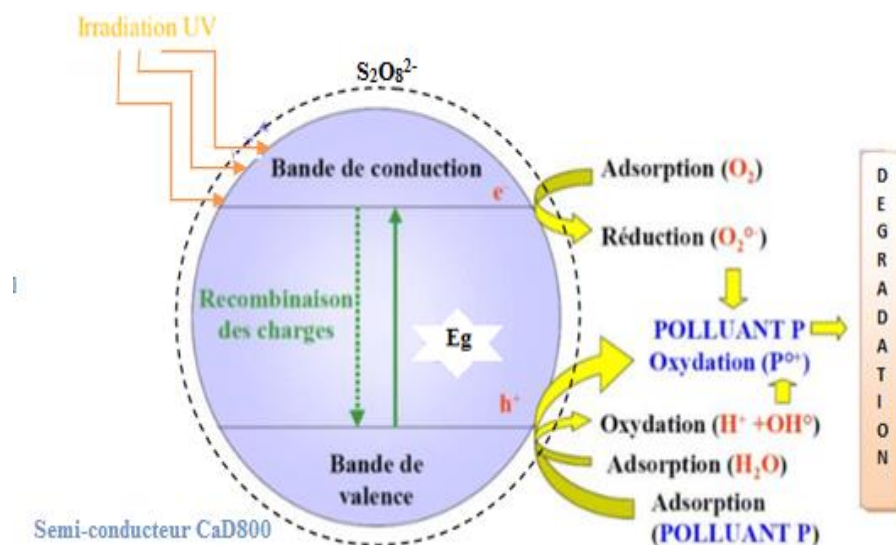


Figure II.28 : Mécanisme de l'activité catalytique

CHAPITRE II : PHOTODEGRADATION DE DICLOFENAC

II.5. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la dégradation de diclofénac. Le traitement a été entrepris en absence et en présence de catalyseur. En absence de catalyseur, la photolyse du DCF a nécessité une durée de 4 heures pour un taux de dégradation de 29%. En présence de D800 et Ca-D800 comme catalyseurs, les taux obtenus, pour un temps de traitement de 2h seulement, sont 67 et 89,5% respectivement.

Dans le but d'augmenter le taux de dégradation, nous avons introduit un fort oxydant qui est le $K_2S_2O_8$ dont la concentration optimale a été obtenue suite à une optimisation. En effet, le traitement en présence de cette espèce à raison de 5 mM ajoutée à D800 et Ca-D800, le taux a augmenté et les valeurs sont 74 et 93% respectivement.

L'étude cinétique a conduit à une réaction de pseudo ordre 1 en absence de persulfate et pseudo second ordre en sa présence. Par ailleurs, il a été montré que plus la concentration de DCF est faible, plus sa dégradation est facile avec une constante supérieure qui évolue selon la séquence suivante : $5 > 10 > 20 > 25$ mg/L.

CHAPITRE II : PHOTODEGRADATION DE DICLOFENAC

Références bibliographiques

- [1] C. Glaser, C. Zarfl, M. Werneburg, et al., Temporal and spatial variable in-stream attenuation of selected pharmaceuticals, *Sci. Total Environ.* (2018)
- [2] D.Vogna, R.Marotta, A.Napolitano,R.Andreozzi, M.d'Ischia, Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H₂O₂ and ozone, *Water Research* 2004 ,38, 414–422
- [3] K. M Majunatha, M.V. Ramana, D. Satyanarayana, Design and evaluation of diclofenac sodium controlled drug delivery systems, *Indian J Pharm Sci*, 2007 (3) 69 384-389.
- [4] M.A. Khan, P. kaushik, P.K. Maheshawi, Studies of the effect of pH over dissolution diclofenac sodium, *J. drug deliv. ther.*, 2012 (5)2 65-66.
- [5] A. Nuhlich, UFR des sciences pharmaceutiques, université de Bordeaux, Juillet 2015.
- [6] K. Belkassa, étude des propriétés physicochimique d'une halloysite modifiée thermiquement et chimiquement, thèse de doctorat Université deMostaganem, 2014.
- [7] M. Ravina, L. Campanella et J. Kiwi, Accelerated mineralization of the drug diclofenac via Fenton reactions in a concentric photo-reactor, *Water Res.*,2002(36) 14 3553-3560.
- [8] S.I. Moreira, V.S. Bessa, S. Murgolo, C. Piccirillo, P.G. Mascolo, CastroBiodegradation of Diclofenac by the bacterial strain *Labrysportucalensis* F11, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*,2018(152) 104–113.
- [9] T. Shojaeimehr, M. Tasbihi, A. Acharjya, A. Thomas, R. Schomacker, M. Schwarze, Impact of operating conditions for the continuous-flow degradation of diclofenac with immobilized carbon nitride photocatalysts, *Journal Pre-proof*, 1 February 2020(388), 112-182
- [10]L. Rizzo, S. Meric, D. Kassinos, M. Guida, F. Russo, V. Belgiorno, Degradation of diclofenac by TiO₂ photocatalysis: UV absorbance kinetics and process evaluation through a set of toxicity bioassays, *Water Res*, 2009,(4) 43 979-988.
- [11]M. Azougagh, M. Elkarbane, K.Bakhous, S. Issmaili, A .Skalli, S. Iben Moussa, B. Benaji, Développement et validation d'une nouvelle méthode indicatrice de stabilité par UPLC pour la détermination de sept impuretés de diclofenac dans plusieurs formes pharmaceutiques, Morocco, 2016.
- [12]Z. Hu , X. Cai , Z. Wang , S. Li , Z. Wang , X. Xie, Construction of carbon-doped supramolecule-based g-C₃N₄/TiO₂ composites for removal of diclofenac and carbamazepine: A comparative study of operating parameters, mechanisms, degradation pathways. *J. Hazard. Mater.* 2019 (380), 120812.
- [13]N. Zhang, J.M. Li, G.G. Liu, X.L. Chen, K. Jiang, Photodegradation of diclofenac in seawater by simulated sunlight irradiation: The comprehensive effect of nitrate, Fe(III) and chloride. *Mar. Pollut. Bull.* 2017, (117), 386-391.
- [14]T. Shojaeimehr, M. Tasbihi, A. Acharjya, A. Thomas, R. Schomäcker, M. Schwarze, Impact of operating conditions for the continuous-flow degradation of diclofenac with immobilized carbon nitride photocatalysts. *J. Photochem. Photobiol., A*, 2020, (388), 112-182.
- [15]O. Sacco, J.J. Murcia, A.E. Lara, M. Hernandez-Laverde, H. Rojas, J.A. Navío, M. C. Hidalgo, V. Vaiano, Pt–TiO₂–Nb₂O₅ heterojunction as effective photocatalyst for the degradation of diclofenac and ketoprofen. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2020 (107) 104839.

CHAPITRE II : PHOTODEGRADATION DE DICLOFENAC

- [16] M. Szkoda, K. Trzcinski, A.P. Nowak, M. Gazda, M. Sawczak, A. Lisowska-Oleksiak, The effect of morphology and crystalline structure of Mo/MoO₃ layers on photocatalytic degradation of water organic. *Mater. Chem. Phys.* 2020 (248) 122908.
- [17] O. Ilgen, Reaction kinetics of dolomite catalyzed transesterification of canola oil and methanol, *Fuel Process. Technol.*, 2012(95) 62–66.
- [18] I. Korkut, M. Bayramoglu, Ultrasound assisted biodiesel production in presence of dolomite Catalyst, *Fuel*, 2016(180), 624–629.
- [19] C. Ngamcharussrivichai, W. Wiwatnimit, S. Wangnoi, Modified dolomites as catalysts for palm kernel oil transesterification, *J. Mol. Catal.: Chemical*, 2007(276), 24–33
- [20] I. Belarbi, A. Çoruh, R. Hamacha, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, Development and characterization of a new dolomite based catalyst: application to the photocatalytic degradation of pentachlorophenol. *Water Sci Technol.* 2019, (79) 4, 741–752.
- [21] A. Khalifa, S. Mellouk, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, Removal of catechol from water by modified dolomite: performance, spectroscopy, and mechanism, *Water Sci. Technol.* 2018, (77), 1920-1930.
- [22] N. Daneshvar, M. H. Rasoulifard, A. R. Khataee, et F. Hosseinzadeh, « Removal of C.I. Acid Orange 7 from aqueous solution by UV irradiation in the presence of ZnO nanopowder », *J. Hazard. Mater.*, 2007(143), 1-2, 95-101.
- [23] H. Tong, S. Ouyang, Y. Bi, N. Umezawa, M. Oshikiri, J. Ye, Nanophotocatalytic Materials: Possibilities and Challenges, *Adv. Mater.* 2012, (24), 229-251.
- [24] Y. Gao, Z. Zhang, S. Li, L. Jin, L. Yao, Y. Li, Z. Hui, Insights into the mechanism of heterogeneous activation of persulfate with a clay/iron-based catalyst under visible LED light irradiation, *Appl. Catal. B: Environ.* 2016, (185), 22-30.
- [25] H. Eskandarloo, M. Hashempour, A. Vicenzo, S. Franz, A. Badiei, M.A. Behnajady, M. Bestetti, High-temperature stable anatase-type TiO₂ nanotube arrays: A study of the structure-activity relationship, *Appl. Catal. B: Environ.* 2016, (185), 119-132.
- [26] D.A. House, « Kinetics and Mechanism of Oxidations by Peroxydisulfate. », *Chem. Rev.*, juin 1962, (62), 3185-203.
- [27] L. Dogliotti, et E. Hayon, Flash Photolysis of Persulfate Ions in Aqueous Solutions. Study of the Sulfate and Ozonide Radical Anions, Pioneering Research Division, U. S. Army Natick Laboratories, Natick, Massachusetts, 1966,
- [28] Xi. Chen, C. Yu, R. Zhu, N. Li, J. Chen, Q. Lin, S. Xu, X. Chen, H. Wang, Photocatalytic performance and mechanism of Z-Scheme CuBi₂O₄/Ag₃PO₄ in the degradation of diclofenac sodium under visible light irradiation: Effects of pH, H₂O₂, and S₂O₈²⁻. *Sci. Total Environ.* 2020 (711), 134643.
- [29] AFNOR, « la qualité de l'eau, tome II », NFT 90-101, 199.

Chapitre III : PLANIFICATION DES EXPERIENCES APPLICATION A LA PHOTODEGRADATION DE DICLOFENAC

III.1. INTRODUCTION

Fisher, pour la première fois en 1925, proposa une méthode avec laquelle on pouvait étudier plusieurs facteurs à la fois. Cette méthode fut reprise puis développée par des statisticiens et des mathématiciens qui définirent des tables d'expériences permettant de réduire considérablement le nombre d'expériences à effectuer sans diminuer la pertinence d'essais ni l'efficacité des résultats. Il donna naissance aux plans d'expériences. Ce sont issus de méthodes mathématiques et statistiques appliquées à l'expérimentation [1].

La mise en œuvre de ces plans comporte trois étapes:

1. Postuler un modèle de comportement du système (avec des coefficients pouvant être inconnus) ;
2. Définir un plan d'expériences, c'est-à-dire une série d'essais permettant d'identifier les coefficients du modèle ;
3. Faire les essais, identifier les coefficients et conclure.

III.2. METHODE DES PLANS D'EXPERIENCES

La compréhension de la méthode des plans d'expériences s'appuie sur deux notions essentielles, celle d'espace expérimental et celle de modélisation mathématique des grandeurs étudiées [2].

III.2.1. Notion d'espace expérimental

Un chercheur qui lance une étude s'intéresse à une grandeur qu'il mesure à chaque essai. Cette grandeur s'appelle la réponse, c'est la grandeur d'intérêt. La valeur de celle-ci dépend de plusieurs variables. Au lieu du terme «variable» on utilisera le mot facteur. La réponse dépend donc d'un ou de plusieurs facteurs.

Chapitre III : PLANIFICATION DES EXPERIENCES APPLICATION A LA PHOTODEGRADATION DE DICLOFENAC

Le premier facteur peut être représenté par un axe gradué et orienté (Fig. III.1). Lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur, en général, on limite ses variations entre deux bornes. Les valeurs données à un facteur pour réaliser un essai sont appelées **niveau**. La borne inférieure est le niveau bas (-1), tandis que la borne supérieure est le niveau haut (+1).

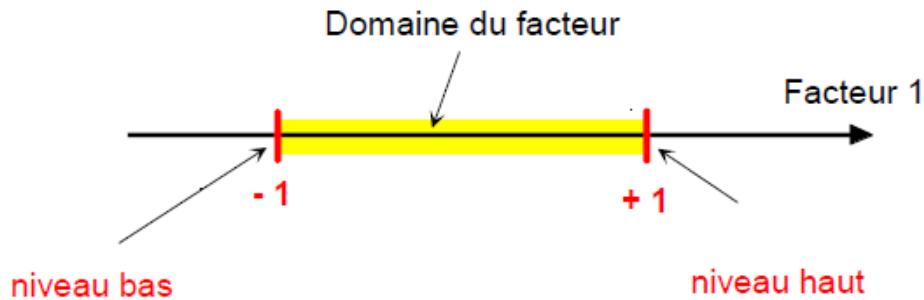


Figure III.1. Domaine de variations du facteur compris entre les niveaux bas (-1) et haut (+1).

Un deuxième facteur peut être représenté sur un deuxième axe perpendiculaire au premier. Le repère obtenu est un repère cartésien qui définit un espace euclidien à deux dimensions. L'espace expérimental, à 2 facteurs, est montré sur la figure III.2.

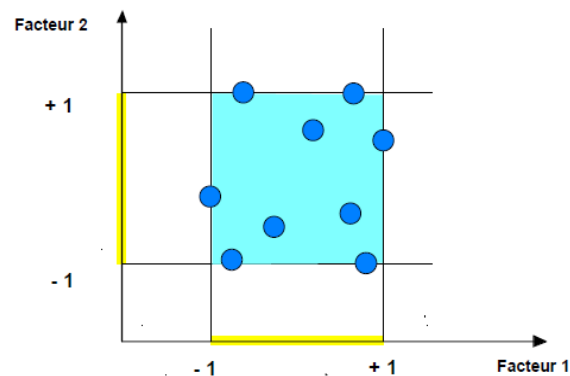


Figure III.2 : Points expérimentaux disposés dans le domaine d'études défini par l'expérimentateur (espace expérimental en couleur bleue).

III.2.2. Notion de surface de réponse

La représentation géométrique du plan d'expériences et de la réponse nécessite un espace ayant une dimension de plus que l'espace expérimental. Un plan à deux facteurs utilise un

espace à trois dimensions pour être représenté : une dimension pour la réponse, deux dimensions pour les deux facteurs. La figure III.3 représente une surface de réponse.

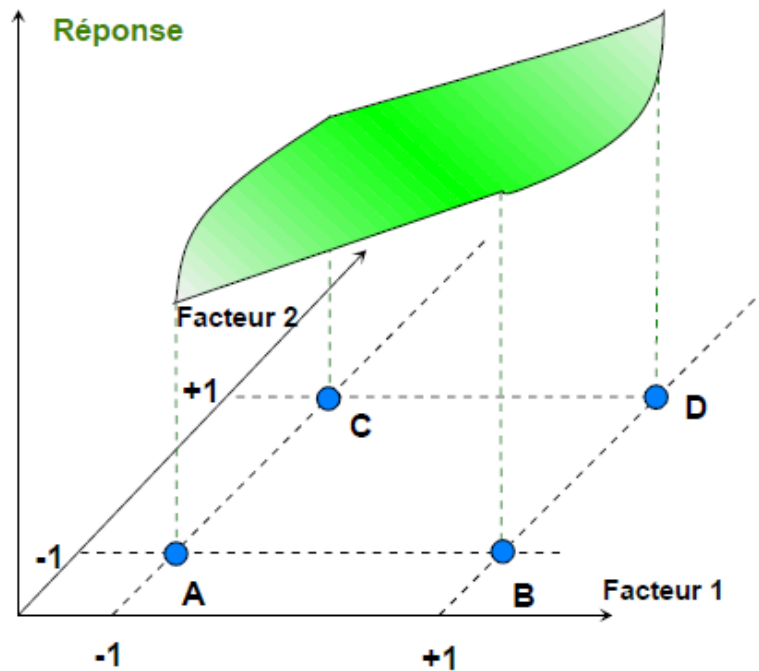


Figure III.3. Réponses associées aux points du domaine d'études.

Les réponses associées aux points du domaine d'études forment la surface de réponse. Les quelques réponses mesurées aux points du plan d'expériences permettent de calculer l'équation de la surface de réponses.

III.2.3. Notion de modélisation mathématique

La modélisation, c'est l'ensemble du processus qui permet l'intervention des mathématiques dans une science basée sur l'expérience ou l'observation [3]. Elle peut servir dans différentes disciplines de la science : en physique par exemple, la modélisation va traduire en équations les variations du son suivant la longueur en considérant les équations mécaniques, la forme des vibrations, etc. En chimie, on peut s'intéresser, par exemple, aux lois de vitesses qui déterminent la cinétique de la réaction chimique. En économie, le marché financier, la bourse ou encore le taux des banques constituent un terrain favorable et prioritaire à la modélisation permettant ainsi de prédire le rapport bénéfices par investissements.

En modélisation, deux approches s'opposent en liant une réponse (les résultats expérimentaux) aux facteurs (les variables d'études considérées).

Chapitre III : PLANIFICATION DES EXPERIENCES APPLICATION A LA PHOTODEGRADATION DE DICLOFENAC

- Le modèle sans interactions :

$$F(X_1, X_2, X_3) = Y = a_0 + a_1 \times X_1 + a_2 \times X_2 + a_3 \times X_3 \text{ (III.1)}$$

La formule III.1 suppose que l'influence d'un facteur sur la réponse est toujours dans le même sens. Si a_i est positif, alors la réponse sera toujours croissante en fonction de X_i . C'est une approche simpliste, car les facteurs agissent rarement indépendamment sur la réponse. Ils influencent souvent en dépendant les uns des autres : ce phénomène est dit « interactions entre facteurs ».

- Le modèle avec interactions :

En prenant en compte les interactions, la formule III.1 devient :

$$F(X_1, X_2, X_3) = Y = a_0 + a_1 \cdot X_1 + a_2 \cdot X_2 + a_3 \cdot X_3 + a_{12} \cdot X_1 \cdot X_2 + a_{13} \cdot X_1 \cdot X_3 + a_{23} \cdot X_2 \cdot X_3 \text{ (III.2)}$$

Où :

a_0 : Effet moyen général (ou terme libre).

a_1, a_2 et a_3 : Effets linéaires.

a_{12}, a_{13} et a_{23} : Effets d'interactions.

X_1, X_2, X_3 : Variables (facteurs) 1, 2 et 3, respectivement.

III.3. PLAN FACTORIEL COMPLET A 2 NIVEAUX

Les plans factoriels complets à deux niveaux sont les plus simples, ils sont aussi les plus utiles car ils forment la base de tous les débuts d'étude. Pour un plan comportant l'étude de k facteurs prenant chacun deux niveaux, le plan est dit 2^k .

- le k en exposant signifie qu'il y a deux facteurs étudiés ;
- le 2 signifie que chaque facteur prend deux niveaux.

Dans ce travail, 4 facteurs ont été considérés. La concentration de la solution initiale, le temps de dégradation, la masse du catalyseur ajoutée et l'effet du persulfate de potassium. Chaque facteur prenant 2 niveaux : -1 et +1. La réponse est le pourcentage de dégradation.

Le tableau III.1 représente le domaine des paramètres étudiés avec les niveaux minimum et maximum, relatif à la dégradation du diclofénac.

Chapitre III : PLANIFICATION DES EXPERIENCES APPLICATION A LA PHOTODEGRADATION DE DICLOFENAC

Tableau III.1. Domaine des paramètres étudiés avec les niveaux minimum et maximum.

Facteurs	Symbole	Domaine et niveau	
		-1	+1
Masse du Ca-D800	m0	50	
Temps de contact	t	15	60
Concentration	C	10	20
Quantité de K ₂ S ₂ O ₈	Q	0	1,352

Le tableau III.2 représente la matrice du plan factoriel à 2 niveaux.

Tableau III.2 : Plan factoriel complet à 2 niveaux relatif à l'adsorption de TC par H-10M.

Essais	Temps (min)	Concentration (mgL ⁻¹)	Masse du CaD800 (mg)	Quantité de K ₂ S ₂ O ₈ (mg)	% Dégr
1	-1	-1	-1	-1	6,63
2	+1	-1	-1	-1	26,63
3	-1	+1	-1	-1	3,76
4	+1	+1	-1	-1	13,86
5	-1	-1	+1	-1	61,47
6	+1	-1	+1	-1	75,58
7	-1	+1	+1	-1	51,97
8	+1	+1	+1	-1	86,67
9	-1	-1	-1	+1	23,16
10	+1	-1	-1	+1	51,68
11	-1	+1	-1	+1	12,11
12	+1	+1	-1	+1	35,21
13	-1	-1	+1	+1	60,63
14	+1	-1	+1	+1	78,63
15	-1	+1	+1	+1	65,47

Chapitre III : PLANIFICATION DES EXPERIENCES APPLICATION A LA PHOTODEGRADATION DE DICLOFENAC

16	+1	+1	+1	+1	94,50
----	----	----	----	----	-------

Afin d'étudier cette expérience en détail, une régression factorielle est réalisée en tenant compte des effets des quatre facteurs ainsi que de leurs six interactions.

III.4. ANALYSE STATISTIQUE DES RESULTATS

L'analyse statistique effectuée grâce au logiciel Minitab18 permet d'établir les paramètres qui régissent la dégradation par la dolomie traitée thermiquement.

III.4.1. Influence de chaque effet

La valeur de la différence de la réponse entre les niveaux +1 et -1, pour chaque paramètre, est notée « Effet » dans le tableau III.3. La figure III.4 montre l'effet de chaque facteur sur la réponse.

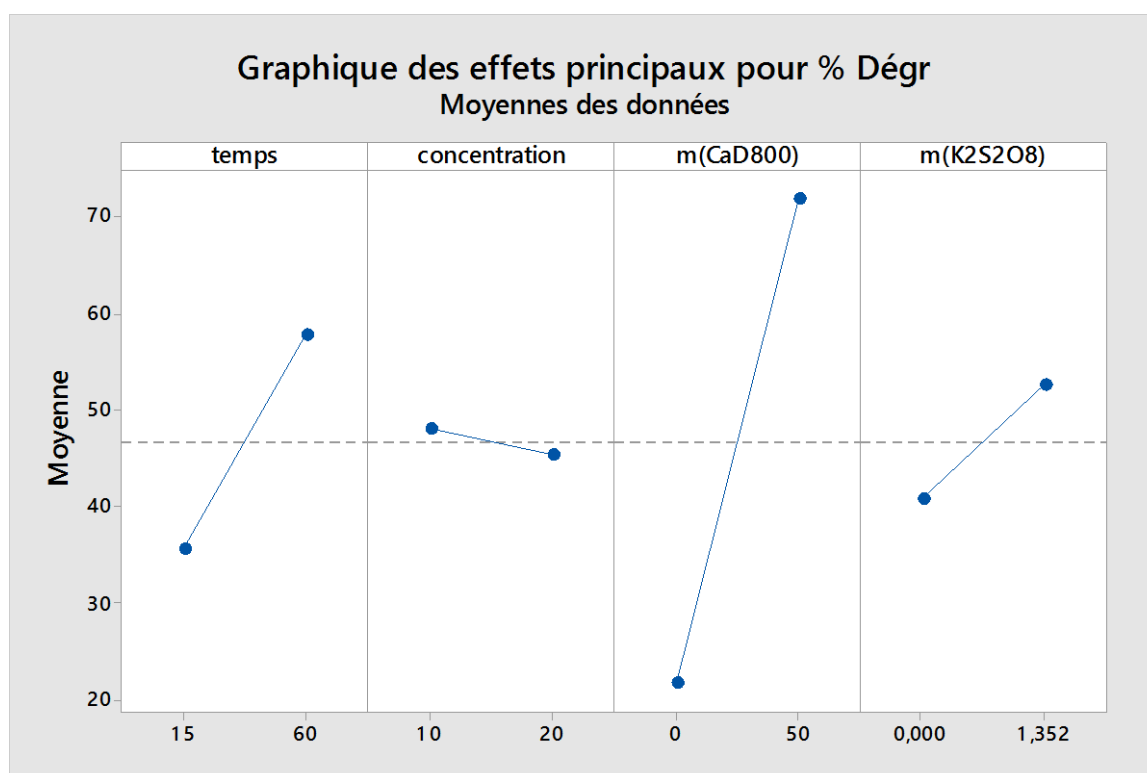


Figure III.4. Influence de chaque effet sur la réponse.

En ne considérant que l'effet des facteurs, cette figure montre que la masse du catalyseur a la plus grande influence sur la quantité dégradée, suivie par le temps, la masse du persulfate de potassium et, enfin, de la concentration. Cette dernière a un effet négatif : le niveau -1 offre

Chapitre III : PLANIFICATION DES EXPERIENCES APPLICATION A LA PHOTODEGRADATION DE DICLOFENAC

une meilleure dégradation que le niveau +1. Ceci s'explique par le fait que le pourcentage de dégradation est plus important pour une concentration faible, qu'une concentration élevée, dans les mêmes conditions.

Ce constat est confirmé par la figure III.5 relative au diagramme de Pareto

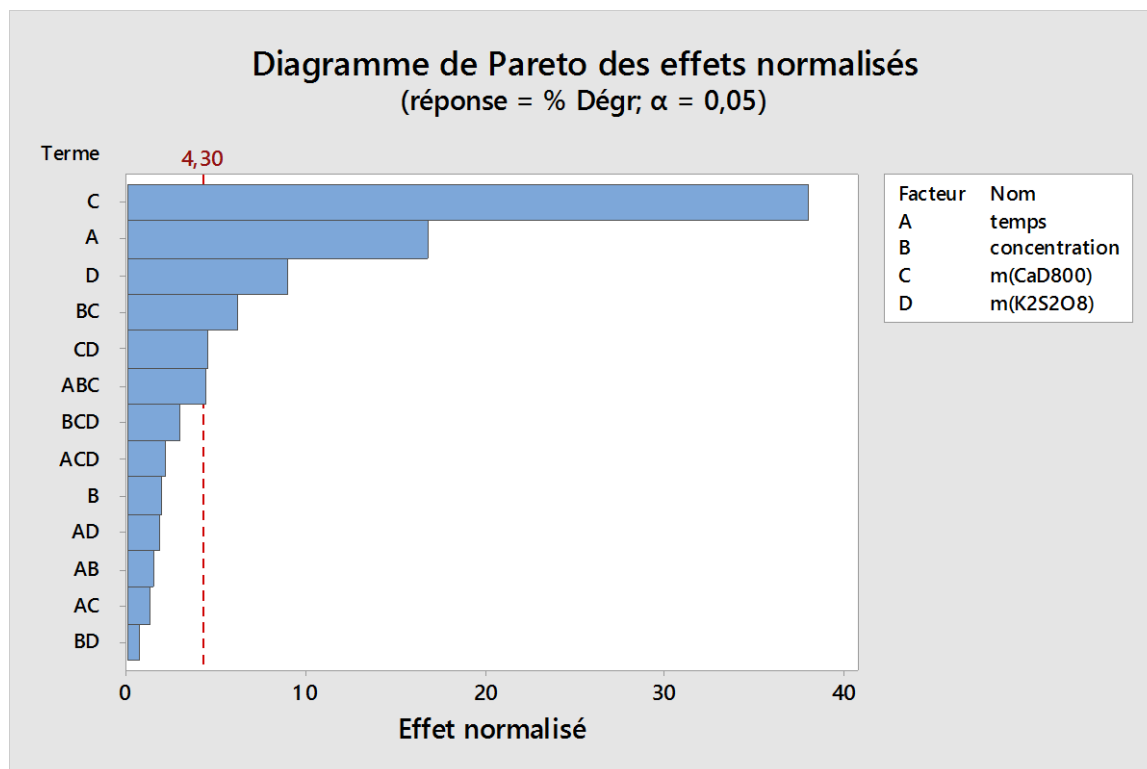


Figure III.5. Diagramme de Pareto (effets de Pareto).

Ce diagramme confirme les conclusions entrevues à partir de la figure III.4. En plus, l'interaction la plus forte est celle entre la masse du CaD800 et la concentration. Cette dernière, en dépit de sa très faible influence en tant que facteur sur la réponse, génère des variations assez importantes en tant qu'interaction avec le catalyseur.

Dans ce diagramme, l'interaction d'ordre 4 ABCD (temps-concentration- m_{CaD800} - m_{K2S2O8}) ainsi que ABD (qui ne comporte pas la concentration) car ce sont 2 interactions donnant les plus faibles, quasi nulles, influence sur la réponse. D'après Hoinard [4], l'existence de cette dernière se rencontre très rarement.

Les interactions négligées sont compensées dans l'analyse statistique par la valeur de la constante [5]. Enfin, le coefficient de détermination est de 99,90 %.

III.4.1.1. Graphique de contour

Le graphique de contour (Fig. III.6) sert à explorer la relation éventuelle entre trois variables. Ce graphique affiche la relation tridimensionnelle en deux dimensions : les facteurs X_1 et X_2 (prédicateurs) étant représentés sur les échelles des abscisses et ordonnées, tandis que les valeurs des réponses sont représentées par des contours[6]. Les facteurs choisis sont les deux ayant le plus d'effet sur la réponse, à savoir la masse du catalyseur et le temps. Les paramètres les moins influents, la masse du persulfate de potassium et la concentration, ont été négligés et leur valeur fixée au niveau 0 (0,676 mg et 15 mg L⁻¹ respectivement).

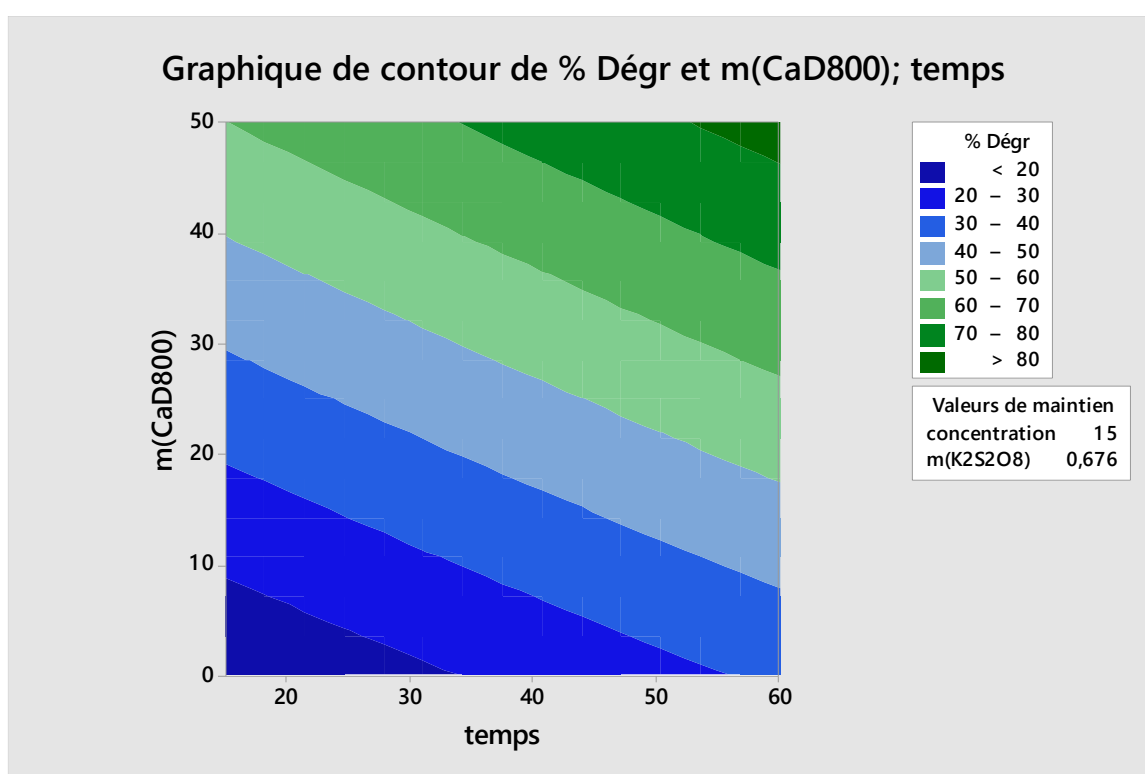


Figure III.6. Graphique de contour à une masse de K₂S₂O₈ et concentration de 0,676 mg et 15 mg L⁻¹ respectivement

Les meilleures valeurs sont obtenues pour le niveau +1 des 2 paramètres considérés.

III.4.2. Modèle mathématique

Le modèle mathématique obtenu est le suivant :

$$\% \text{Dégradation} = -0,667 + 0,6644 \times \text{temps} + 0,043 \times \text{concentration} + 1,472 \times m(\text{Ca} - \text{D800}) + 17,28 \times m(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8) - 0,022 \times \text{temps} \times \text{concentration} - 0,01617 \times$$

Chapitre III : PLANIFICATION DES EXPERIENCES APPLICATION A LA PHOTODEGRADATION DE DICLOFENAC

$$\begin{aligned}
 & temps \times m(Ca - D800) + 0,0664 \times temps \times m(K_2S_2O_8) - 0,03359 \times concentration \times \\
 & m(Ca - D800) - 0,7155 \times concentration \times m(K_2S_2O_8) - 0,6365 \times m(Ca - D800) \times \\
 & m(K_2S_2O_8) + 0,001355 \times temps \times concentration \times m(Ca - D800) + 0,007364 \times \\
 & temps \times concentration \times m(K_2S_2O_8) + 0,003093 \times temps \times m(Ca - D800) \times \\
 & m(Ca - D800) \times m(K_2S_2O_8) + 0,04024 \times concentration \times m(Ca - D800) \times \\
 & m(K_2S_2O_8) - 0,0000462 \times temps \times concentration \times m(Ca - D800) \quad (III.3)
 \end{aligned}$$

L'erreur moyenne relative aux valeurs théoriques du modèle mathématique et celles expérimentales, est le bon indicateur pour évaluer la justesse du modèle (Tableau III.5).

Tableau III.5. Erreurs relatives au modèle mathématique.

temps (min)	C (mg L ⁻¹)	Ca-D800 (mg)	K ₂ S ₂ O ₈ (mg)	% dégradé	% dégcalc	Err (en %)
60	20	0	0	13,86	13,857	0,01948
15	20	0	1,352	12,11	12,108	0,01511
60	10	50	1,352	78,63	78,603	0,03475
15	10	50	1,352	60,63	60,625	0,0086
60	10	0	1,352	51,68	51,676	0,00707
15	20	50	1,352	65,47	65,460	0,01574
60	10	0	0	26,63	26,627	0,01014
60	20	50	0	86,67	86,657	0,01465
60	20	0	1,352	35,21	35,206	0,01005
15	10	0	0	6,63	6,629	0,01056
15	20	50	0	51,97	51,967	0,00616
60	20	50	1,352	94,5	94,451	0,05152
60	10	50	0	75,58	75,572	0,01019
15	10	50	0	61,47	61,469	0,00114
15	10	0	1,352	23,16	23,158	0,00729
15	20	0	0	3,76	3,759	0,01862

$$Er = \frac{|valeur_{exp} - valeur_{calculée}|}{valeur_{exp}} \times 100 \quad (III.4)$$

Avec un pourcentage d'erreurs aussi faible, on conclut que ce modèle est adéquat et représente parfaitement l'expérience.

III.5. CONCLUSION

Le plan d'expériences a permis de modéliser la photodégradation du diclofénac en présence d'une dolomie modifiée comme catalyseur, selon 4 paramètres opératoires: masse de catalyseur, temps de traitement, concentration de DCF et concentration du second catalyseur ajouté ($K_2S_2O_8$). Les divers développements effectués ont démontré que le modèle polynomial, avec interaction, de premier degré est le bon modèle pour représenter, au mieux, les résultats de cette photodégradation. Les résultats obtenus montrent que l'effet de la masse de catalyseur (Ca-D800) est le plus influent sur le taux de dégradation, les effets du temps de traitement et de la concentration de $K_2S_2O_8$ suivent dans cet ordre. L'interaction la plus significative est celle entre le temps de traitement et la masse de Ca-D800, tandis que celle entre les autres paramètres est négligeable. Enfin, la modélisation des courbes de cinétique a abouti à des équations adéquates, avec des erreurs relatives insignifiantes.

Références bibliographiques

[1] I.Yahiaoui, Les plans d'expériences. Initiation à la construction et l'analyse des plans factoriels complets à deux niveaux et du plan composite centré, 2014-2015.

[2] J. Goupy, Les plans d'expériences, revue MODULAD, 2006.

[3] F. Ducrot, <https://math.univ-angers.fr/~ducrot/CSG/modelisation2008>.

[4] C. Hoinard, Les plans factoriels complets, Laboratoire de Biophysique et Mathématiques. Faculté de Pharmacie de Tours, 2010.

http://unt-ori2.crihan.fr/unspf/2010_Tours_Hoinard_PlansExperimentaux/res/1PFCdiapo.pdf

[5] F. Bertrand. Plans factoriels complets, plans fractionnaires Cas des facteurs ayant deux modalités. IRMA, Université de Strasbourg Strasbourg, France, 2011.

[6] Support Minitab, <https://support.minitab.com/fr-fr/minitab/18/>, 2019.

CONCLUSION

Ce travail avait pour but d'évaluer les performances de la dolomie en tant que catalyseur. Comme réaction catalytique, nous avons choisi la photodégradation et le diclofenac comme réactif. Au préalable, la dolomie a subi un traitement thermique à 800 °C suivi d'une modification chimique par le cation Ca^{2+} .

La calcination de la dolomie, constituée principalement de CaCO_3 et MgCO_3 , à 800 °C conduit à la formation des oxydes de calcium et de magnésium (CaO-MgO). L'introduction de Ca^{2+} aboutit à la formation de CaO-MgO-CaO . Les solides obtenus sont nommés D800 et Ca-D800.

Le traitement de diclofénac en absence de catalyseur a abouti à un taux de dégradation de 29% à l'issue de 4 heures. La dégradation photocatalytique de DCF en présence de D800 et Ca-D800 a conduit à une diminution de temps de traitement de 2 heures et des taux de dégradation de 67 et 89,5% respectivement.

L'introduction des ions persulfates comme générateurs de radicaux HO^\bullet a nettement amélioré le taux qui est passé à 74 et 94% en présence de D800 et Ca-D800, respectivement.

L'étude cinétique a montré que la réaction de dégradation suit le modèle de pseudo ordre 1 à l'exception du traitement en présence de l'ion persulfate où une cinétique d'ordre 2 a été trouvée. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que la variation de l'ion persulfate influe sur la cinétique de la réaction de dégradation. En effet, l'évolution de la constante apparente de vitesse en fonction de la concentration du persulfate ajouté, aboutit à une cinétique d'ordre 1 par rapport au persulfate. Ce qui laisse entendre que la réaction est d'ordre 3 dans sa globalité.

L'emploi simultané de la photodégradation et des catalyseurs Ca-D800 et le persulfate permet de réduire considérablement la durée de la dégradation. L'avantage de la photocatalyse est le fait qu'il y a une importante production de HO^\bullet provenant du rayonnement UV, Ca-D800 et $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. La présence de ces radicaux en excès, ainsi que celle de $\text{SO}_4^{\bullet-}$ explique la dégradation accélérée du DCF.

Le travail expérimental a été complété par une étude mathématique à travers la planification des expériences. Le plan factoriel a été utilisé, afin d'identifier et d'évaluer l'influence de chaque facteur sur la photodégradation de diclofénac en absence et en présence de catalyseur. Les diagrammes obtenus ainsi que les tests statistiques effectués ont permis de considérer le modèle polynomial du premier degré avec interaction entre les différents facteurs, comme le plus approprié, à même de représenter, au mieux, les résultats de cette étude. En résumé, l'effet de la masse de catalyseur est le plus influent sur le taux de dégradation, les effets du temps de traitements et la concentration de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ suivent. Enfin, la modélisation des courbes de cinétique a abouti à des équations adéquates, avec des erreurs relatives très faibles.